



# Technologie FeRAM : fiabilité et mécanismes de défaillance de condensateurs ferroélectriques élémentaires et intégrés

Nicolas Menou

## ► To cite this version:

Nicolas Menou. Technologie FeRAM : fiabilité et mécanismes de défaillance de condensateurs ferroélectriques élémentaires et intégrés. Matière Condensée [cond-mat]. Université du Sud Toulon Var, 2004. Français. NNT : . tel-00008576

**HAL Id: tel-00008576**

**<https://theses.hal.science/tel-00008576>**

Submitted on 25 Feb 2005

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Thèse de doctorat de l'Université du Sud Toulon – Var

Spécialité : Physique

présentée par

Nicolas MENOUE

pour l'obtention du titre de

**Docteur d'Université**

---

Technologie FeRAM : fiabilité et mécanismes de  
défaillance de condensateurs ferroélectriques  
élémentaires et intégrés

---

**Thèse dirigée par : Christophe MULLER**

**Thèse soutenue le 10 Décembre 2004**

**Commission d'examen :**

Mr J-P. Nozières, Directeur de recherche, Laboratoire SPINTEC – Grenoble	Président
Mr D.J. Wouters, Docteur, Goup Leader Ferroelectrics, IMEC – Louvain	Rapporteur
Mr W. Paulus, Professeur, Université de Rennes 1	Rapporteur
Mr J-L. Autran, Professeur, Institut Universitaire de France	Examineur
Mr D. Save, Docteur, Gemplus – La Ciotat	Examineur
Mr Ch. Muller, Professeur, Université du Sud Toulon-Var	Examineur
Mr F. Fily, Director European FRAM center, Fujitsu – Paris	Invité



## Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire Matériaux et Microélectronique de Provence (L2MP) de l'Université du Sud Toulon-Var dans le cadre d'une bourse de docteur ingénieur associant le CNRS et la société Gemplus.

En premier lieu, je tiens à remercier Christophe Muller, mon directeur de thèse, pour s'être énormément investi sur le sujet, s'être montré toujours disponible et enthousiaste et pour avoir mis en place une très bonne ambiance au sein de notre groupe de recherche. Je garde un excellent souvenir des trois années passées au sein de ce groupe avec Anne-Marie, Véro, Virginie (les femmes d'abord), Cédric, Kiki, Philippe et Christophe.

Je souhaite aussi remercier Didier Save qui a suivi et accompagné mon travail chez Gemplus. Il a toujours mis tout en oeuvre pour faciliter le bon déroulement de cette thèse.

Je remercie les membres du jury de thèse et plus particulièrement Werner Paulus, Professeur à l'Université de Rennes et Dirk Wouters, Docteur-es-Sciences et leader du groupe Ferroélectrique de L'IMEC d'avoir accepté de juger ce travail. Je tiens aussi à remercier, pour avoir participé à l'évaluation de ce travail, Jean-Pierre Nozières, Directeur de recherche au CNRS et directeur du laboratoire SPINTEC, Jean-Luc Autran, Professeur à l'Université de Provence et membre de l'Institut Universitaire de France, Didier Save, Docteur-Ingénieur chez Gemplus et Frédéric Fily, Directeur du centre Européen FeRAM de Fujitsu.

Un grand merci à toutes les personnes avec qui j'ai eu l'occasion de travailler pendant cette thèse : Yoshimasa Horii et Frédéric Fily de Fujitsu ; Vladimir Shur et son groupe de l'Université d'Oural (Ekaterinbourg) ; Jean-louis Hodeau du Laboratoire de Cristallographie de Grenoble ; Ray Barrett de l'ESRF ; Eric Elkaim du LURE et Didier Goguenheim de l'ISEN. Parmi ces collaborations, je tiens à faire une mention spéciale à Dirk Wouters de l'IMEC et à son groupe (Ludovic Goux, Judit Lisoni, Jo Johnson, Matteo Viapiana, Hans Vander Meeren) qui m'ont accueilli pendant deux mois et m'ont toujours aidé dans mes travaux.

Merci aussi à tous les membres du laboratoire L2MP de Toulon non cités précédemment pour leur aide précieuse et leur bonne humeur autour du traditionnel café le midi : Geneviève, Sylvie, Christine, Emmanuelle, Mika, Seb, Christian, Jean-Raymond, Jean-Christophe, Jean-Pierre, Jean, Fred et tout les autres...

Enfin merci aussi à tous les copains de l'Université (footeux ou non) et du labo : Vincent, Camille, Guillaume, Valery, Marc, Sandrine, Pierrick (le reprographe ailier gauche), François (le reprographe Libero), NAF, FX, ... Merci aussi à Virginie et à mes parents pour leur soutien pendant ces trois ans et pour avoir apporté d'excellentes terrines et autres galettes de Plessala lors de ma soutenance (les personnes présentes s'en souviennent encore).

Enfin, je ne peux terminer sans faire une spéciale dédicace à tonton qui ne se lassera jamais de faire d'un âne un cheval de course...

# Table des matières

<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>1. Chapitre 1</b>	
<b>FeRAM : la nouvelle mémoire universelle ?</b>	<b>3</b>
<b>1.1 Technologie FeRAM : état de l'art</b>	<b>3</b>
1.1.1 Vers une mémoire universelle ?	3
1.1.2 Mémoire ferroélectrique : principe de fonctionnement, avantages et limitations	4
1.1.2.1 Architecture	4
1.1.2.2 Stockage de l'information	5
1.1.2.3 Principe d'écriture et de lecture	6
1.1.2.4 Choix du matériau ferroélectrique	8
1.1.2.5 Limitations	10
1.1.2.6 Nouveau développement technologique : vers un condensateur 3D	12
1.1.3 Conclusion : développement de la FeRAM dans l'industrie microélectronique	14
<b>1.2 Fiabilité du matériau ferroélectrique</b>	<b>15</b>
1.2.1 La ferroélectricité à l'ère des mémoires	15
1.2.1.1 Domaines ferroélectriques et polarisation spontanée	15
1.2.1.2 Nature de la réponse électrique sous différentes sollicitations	18
1.2.1.2.1 Cinétique de switching : réponse à une tension de grande amplitude	18
1.2.1.2.2 Contribution réversible et irréversible de la polarisation	21
1.2.1.3 Paramètres perturbant la mobilité des parois de domaines	24
1.2.1.3.1 Modification du processus de renversement de polarisation	25
1.2.1.3.2 Présence d'une "couche passive"	26
1.2.1.3.3 Champ local	26

<b>1.2.2 Mécanismes de défaillance</b>	<b>29</b>
1.2.2.1 Fatigue	29
1.2.2.1.1 Quelle est la manifestation de la fatigue ?	29
1.2.2.1.2 Modèles physiques à l'origine de la fatigue	30
1.2.2.2 Imprint	33
1.2.2.2.1 Comment se manifeste le phénomène d'imprint ?	33
1.2.2.2.2 Modèles physiques à l'origine de l'imprint	34
1.2.2.3 Rétention	35

## **1.3 Une approche “bottom-up” 36**

## **2. Chapitre 2**

### **Etudes “amont” sur condensateurs ferroélectriques élémentaires : comportement électrique et microstructural 41**

<b>2.1 Condensateurs élémentaires à base de SBT</b>	<b>41</b>
2.1.1 Nature des échantillons	42
2.1.1.1 Etapes de fabrication des condensateurs	42
2.1.1.2 Caractérisation microstructurale	43
2.1.2 Réponse électrique sous différentes sollicitations	46
2.1.2.1 Influence de la tension de mesure sur la réponse ferroélectrique	47
2.1.2.1.1 Influence de l'amplitude de la tension	47
2.1.2.1.2 Influence de la fréquence	49
2.1.2.2 Résistance à la fatigue	51
2.1.2.2.1 Influence du cyclage	51
2.1.2.2.2 Paramètres électriques influant sur la fatigue	54
2.1.2.3 Résistance à l'imprint	57
2.1.2.4 Bilan des tests électriques effectués sur des condensateurs élémentaires à base de SBT	58
2.1.3 Relation entre les propriétés électrique et microstructurale	59
2.1.3.1 Effet de l'état de polarisation rémanente sur les intensités diffractées	60
2.1.3.2 Corrélation entre fatigue électrique et changements microstructuraux	62

<b>2.1.4</b>	<b>Influence de l'irradiation X sur la structure en domaines</b>	<b>64</b>
2.1.4.1	Impact de l'état de polarisation : expérience ex situ	65
2.1.4.1.1	Etats de polarisation rémanents	65
2.1.4.1.2	Etat non polarisé	66
2.1.4.1.3	Discussion des modèles	70
2.1.4.1.4	Conclusion	74
2.1.4.2	Dégradation et restauration des propriétés de switching sous irradiation : expérience in situ	74
2.1.4.2.1	Cinétique de dégradation sous irradiation	74
2.1.4.2.2	Restauration de la polarisation par cyclage sous irradiation	78
2.1.4.3	Conclusion	81
<b>2.1.5</b>	<b>Bilan de l'étude des films minces de SBT</b>	<b>81</b>
<b>2.2</b>	<b>Condensateurs élémentaires à base de PZT</b>	<b>82</b>
<b>2.2.1</b>	<b>Nature des échantillons</b>	<b>83</b>
2.2.1.1	Caractérisation structurale	83
2.2.1.2	Caractérisation électrique	86
<b>2.2.2</b>	<b>Relation entre la fatigue électrique et les modifications microstructurales</b>	<b>88</b>
2.2.2.1	Expérience ex situ	89
2.2.2.1.1	Etude des condensateurs Pt/PbZr <sub>0,3</sub> Ti <sub>0,7</sub> O <sub>3</sub> /Pt	89
2.2.2.1.2	Etude des condensateurs Pt/PbZr <sub>0,45</sub> Ti <sub>0,55</sub> O <sub>3</sub> /Pt	96
2.2.2.2	Expériences in situ	101
2.2.2.3	Conclusion	105
<b>2.2.3</b>	<b>Impact de l'irradiation X</b>	<b>106</b>
2.2.3.1	Effet du cyclage	106
2.2.3.1.1	Expériences ex situ : étude des condensateurs fatigués puis irradiés	107
2.2.3.1.2	Expériences in situ : effet du cyclage sous irradiation	109
2.2.3.2	Effet de la tension continue	110
<b>2.2.4</b>	<b>Bilan des études sur les condensateurs de PZT</b>	<b>113</b>
<b>2.3</b>	<b>Synthèse du chapitre</b>	<b>115</b>



### **3. Chapitre 3**

#### **Vers l'intégration de condensateurs à trois dimensions 119**

##### **3.1 Nature des échantillons analysés 120**

##### **3.2 Caractérisations structurales et chimiques des réseaux de condensateurs 123**

###### **3.2.1 Méthodologie 123**

###### **3.2.2 Périodicités chimiques et modélisations associées 124**

###### **3.2.3 Périodicité cristallographique et modélisations associées 128**

###### **3.2.4 Conclusion 132**

##### **3.3 Contribution des bords dans les condensateurs 3D 133**

###### **3.3.1 Modèles électrique et microstructural 133**

###### **3.3.2 Contribution des bords à la réponse électrique des condensateurs 3D 136**

###### **3.3.2.1 Méthode d'extraction de la contribution électrique des bords de condensateurs 3D 136**

###### **3.3.2.2 Comportement électrique des bords de condensateurs 3D 136**

###### **3.3.2.3 Résistance à la fatigue 138**

###### **3.3.2.4 Résistance à l'imprint 141**

###### **3.3.2.5 Contribution électrique des bords de condensateur 3D : bilan et conclusions 143**

###### **3.3.3 Comportement microstructural des bords de condensateur 143**

###### **3.3.3.1 Etude locale par microscopie électronique à transmission 144**

###### **3.3.3.2 Etude par diffraction de rayons X à haute résolution 148**

###### **3.3.3.3 Bilan sur le comportement microstructural des bords de condensateur 159**

###### **3.3.4 Bilan sur l'apport des "side walls" dans la géométrie 3D 160**

##### **3.4 Discussion générale sur la géométrie 3D 161**

## **4. Chapitre 4**

### **Du condensateur élémentaire à la mémoire non volatile : qualification de la technologie Fujitsu 0,35 $\mu\text{m}$ 165**

#### **4.1 Présentation de la technologie et approche de qualification 165**

#### **4.2 Caractérisation des condensateurs élémentaires 168**

##### **4.2.1 Nature des échantillons 168**

##### **4.2.2 Comportement électrique et uniformité sur le wafer 170**

##### **4.2.3 Résistance à la fatigue 173**

##### **4.2.4 Résistance à l'imprint 176**

##### **4.2.5 Bilan des études sur condensateurs élémentaires $\text{IrO}_2/\text{PZT}/\text{Pt}$ 178**

#### **4.3 Condensateurs intégrés : comparaison entre un condensateur unique et un réseau de condensateurs 179**

##### **4.3.1 Comportement électrique et uniformité sur le wafer 179**

##### **4.3.2 Résistance à la fatigue 184**

##### **4.3.3 Résistance à l'imprint 187**

##### **4.3.4 Bilan sur l'analyse des structures de test et comparaison avec la technologie d'un autre fabricant 188**

#### **4.4 Etude microstructurale de composants 190**

##### **4.4.1 Etude par microfluorescence X de la coupe A-A' 192**

##### **4.4.2 Etude couplée par microfluorescence X et microdiffraction X de la coupe B-B' 195**

##### **4.4.3 Bilan des caractérisations microstructurales de composants 199**

#### **4.5 Bilan sur la technologie Fujitsu 0,35 $\mu\text{m}$ 200**

<b>5. Synthèse générale</b>	<b>203</b>
<b>5.1 Préambule</b>	<b>203</b>
<b>5.2 Mécanismes de dégradation des propriétés électriques des condensateurs ferroélectriques : relation avec la microstructure</b>	<b>204</b>
5.2.1 Nature du matériau ferroélectrique	204
5.2.2 Composition et texture du matériau ferroélectrique	205
5.2.3 Influence des électrodes	206
<b>5.3 Impact de l'irradiation X</b>	<b>207</b>
5.3.1 L'irradiation X comme révélateur de la structure en domaines ferroélectriques : rôle des charges photo-induites	207
5.3.2 Un avenir dans les applications aérospatiales ?	209
<b>5.4 Intégration des condensateurs ferroélectriques : impact sur leur fiabilité</b>	<b>210</b>
5.4.1 Condensateurs 2D IrO <sub>2</sub> /PZT/Pt et Pt/ST/Pt : influence de la séquence des étapes de gravure	210
5.4.2 Impact de la géométrie du condensateur	212
<b>5.5 Bilan et protocole de qualification</b>	<b>214</b>
 <b>Conclusion et perspectives</b>	 <b>215</b>
 <b>Références</b>	 <b>219</b>

## Glossaire

Dans ce mémoire, certains termes, ne possédant pas une traduction directe en français, ont été volontairement conservés en anglais. Pour clarifier la lecture du manuscrit, un glossaire est proposé ci-dessous.

Terme anglais	Traduction
<i>Bias</i>	Champ électrique constant. Le plus souvent employé pour caractériser le phénomène d'imprint
<i>Bulk</i>	Terme relatif à l'épaisseur du matériau ferroélectrique en couche mince (par opposition aux interfaces).
<i>Bulk screening effect</i>	Phénomène d'écrantage de la polarisation dans l'épaisseur du film mince
<i>Domain wake-up</i>	Phénomène de réarrangement des domaines ferroélectriques en réponse aux premiers cycles de renversement de polarisation
<i>Imprint</i>	Mode de défaillance de la technologie FeRAM caractérisé par le déplacement du cycle d'hystérésis sur l'axe des tensions
<i>Pinning</i>	Ancrage des parois de domaines ferroélectriques : mécanisme physique associé à la dégradation des propriétés électriques du condensateur ferroélectrique
<i>Poling</i>	Polarisation du film mince ferroélectrique (cf. domain wake-up)
<i>Plug</i>	Contact électrique (via) le plus souvent en tungstène
<i>Roadmap</i>	Feuille de route. Terme fréquemment employé pour désigner les prévisions technologiques des acteurs industriels
<i>Short loop</i>	Plaquette de silicium soumise à un cycle de fabrication raccourci. Ces wafers présentent des condensateurs élémentaires électrode/ferroélectrique/électrode
<i>Side walls</i>	Bords des condensateurs possédant une géométrie tridimensionnelle
<i>Switching</i>	Renversement de polarisation
<i>Wafer</i>	Plaquette de silicium



## Introduction générale

L'industrie microélectronique travaille aujourd'hui très activement au développement de nouveaux concepts de mémoires dont les principales qualités sont la non volatilité de l'information stockée, la faible consommation d'énergie et les faibles temps d'écriture/lecture. Parmi les mémoires émergentes, la mémoire ferroélectrique (ou FeRAM) possède une avance significative sur ses concurrentes. Malgré cela, le développement futur de la FeRAM nécessite encore une optimisation de sa fiabilité et, en particulier, de son endurance.

Dans cette technologie, l'information est stockée dans un condensateur ferroélectrique sous la forme de deux états de polarisation rémanente. Les opérations de lecture/écriture de la mémoire sont ainsi basées sur l'aptitude du condensateur ferroélectrique à renverser son état de polarisation sous l'effet d'un champ électrique appliqué. Néanmoins, diverses sollicitations (cyclage électrique, irradiation, température...) peuvent altérer le processus de renversement de polarisation (ou switching), aboutissant ainsi à une défaillance de la mémoire. Dans ce contexte, le travail de thèse a été axé sur l'identification et la compréhension des mécanismes physiques responsables de la défaillance du condensateur sous différents types de sollicitations.

Dans une approche "bottom-up", allant du condensateur élémentaire au composant, ce travail s'est appuyé sur l'association de caractérisations électriques et physiques. Deux familles de matériaux ferroélectriques actuellement intégrés dans une architecture silicium submicronique ont été étudiées : la phase d'Aurivillius SBT ( $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ) et la solution solide de structure perovskite PZT ( $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ).

Afin de supporter la discussion des résultats, une présentation succincte de la technologie FeRAM et des modèles physiques associés aux mécanismes de dégradation est d'abord proposée.

Le second chapitre présente l'étude, par mesures électriques et expériences de diffraction de rayons X sur source synchrotron, des condensateurs élémentaires à base de SBT et de PZT. L'objectif de cette partie est de corréler, *ex situ* et *in situ*, les évolutions électriques aux modifications microstructurales en réponse au cyclage électrique. De plus, l'effet de l'irradiation des condensateurs par des rayons X est étudié en détail afin d'évaluer l'impact des charges photo-induites sur leur comportement électrique.

D'un point de vue plus technologique, la miniaturisation constante des dispositifs microélectroniques amène de nombreux groupes industriels à développer des condensateurs à trois dimensions (3D) permettant d'augmenter le rapport (réponse électrique)/(surface occupée sur le wafer) grâce à la contribution électrique des bords de condensateurs (encore appelés side walls). A ce jour, aucune étude n'a été développée pour caractériser précisément le comportement électrique de cette zone particulière du condensateur. Le troisième chapitre est ainsi consacré à l'analyse de l'impact de la géométrie du condensateur sur son comportement électrique et microstructural.

Enfin, dans une perspective d'intégration de mémoires FeRAM sur des cartes à puces, une démarche de qualification de véhicules de test de produits commerciaux est développée. Une double approche est proposée : tout d'abord, les performances électriques de différents types de structures de test (condensateurs élémentaires, condensateurs uniques intégrés et réseaux de condensateurs intégrés) sont estimées et comparées avec les spécifications, ceci afin d'évaluer la fiabilité de la technologie et de caractériser l'impact éventuel des étapes d'intégration sur les propriétés électriques des condensateurs. Ensuite, une étude combinée de microdiffraction et de microfluorescence X est réalisée sur un composant commercial afin d'en caractériser l'architecture.

# 1. Chapitre 1

## FeRAM : la nouvelle mémoire universelle ?

### Sommaire

---

<b>1.1</b>	<b>Technologie FeRAM : état de l'art.....</b>	<b>3</b>
1.1.1	Vers une mémoire universelle ? .....	3
1.1.2	Mémoire ferroélectrique : principe de fonctionnement, avantages et limitations.....	4
1.1.3	Conclusion : développement de la FeRAM dans l'industrie microélectronique .....	14
<b>1.2</b>	<b>Fiabilité du matériau ferroélectrique.....</b>	<b>15</b>
1.2.1	La ferroélectricité à l'ère des mémoires .....	15
1.2.2	Mécanismes de défaillance.....	29
<b>1.3</b>	<b>Une approche "bottom-up".....</b>	<b>36</b>

---

### 1.1 Technologie FeRAM : état de l'art

#### 1.1.1 Vers une mémoire universelle ?

Le marché des mémoires non volatiles est très lucratif pour l'industrie de la microélectronique. Cependant, les mémoires Flash ou EEPROM, aujourd'hui vendues en masse, commencent à montrer leurs limites physiques en terme de réduction de taille. Ainsi, depuis quelques années, les grands groupes industriels se sont lancés à la recherche d'une mémoire dite "universelle" qui associerait non volatilité de l'information stockée, faible consommation d'énergie, faibles temps d'accès en écriture/lecture, miniaturisation croissante des technologies silicium (loi de Moore) et bien sûr faible coût de production.

Deux grandes orientations ont été prises pour développer des mémoires innovantes : la première vise, sur la base de la technologie silicium standard, à développer de nouveaux concepts de mémoires non volatiles (mémoires à nanocristaux, SONOS...). La seconde approche, radicalement opposée, vise à intégrer dans des composants microélectroniques, des matériaux fonctionnels. Cette approche est risquée de part les complications qu'elle engendre dans une ligne de production industrielle (contamination par des matériaux "exotiques", nouvelles étapes de gravure, température de recuit élevée...) mais n'en reste pas moins prometteuse dans les possibilités qu'elle offre. Dans ce cadre, trois grands types de mémoires ont vu le jour : la FeRAM ou mémoire ferroélectrique basée sur la propriété d'un matériau



ferroélectrique à stocker des informations sous la forme de deux états de polarisation distincts ; la MRAM ou mémoire magnétorésistive basée sur l'aptitude d'un matériau magnétique à conserver des données sous la forme de deux aimantations parallèles ou antiparallèles ; enfin, la PCRAM (ou PCM) ou mémoire à changement de phase basée sur la propriété de certains alliages ternaires (chalcogénures) à stocker l'information sous la forme de deux états "microstructuraux " différents (amorphe ou cristallisé). Parmi ces trois grands concepts, dont les principales caractéristiques sont présentées dans le Tableau 1-1, la mémoire FeRAM est la plus avancée sur le plan technologique mais, à l'instar de ses concurrentes, ne peut être considérée aujourd'hui comme la future mémoire "universelle".

	<i>EEPROM</i>	<i>Flash</i>	<i>FeRAM</i>	<i>MRAM</i>	<i>PCRAM</i>
<i>Non volatile</i>	oui	oui	oui	oui	oui
<i>Technologie MOS</i>	0,35 $\mu\text{m}$	0,15 $\mu\text{m}$	0,18 $\mu\text{m}$	0,35 $\mu\text{m}$	0,10 $\mu\text{m}$
<i>Surface de cellule</i>		0,19 $\mu\text{m}^2$	0,68 $\mu\text{m}^2$	4,9 $\mu\text{m}^2$	0,06 $\mu\text{m}^2$
<i>Miniaturisation</i>	Pauvre	Moyenne	Pauvre	Pauvre	Bonne
<i>Endurance</i>	$10^6$	$10^5$	$10^{12}$	$>10^{14}$	$10^{12}$
<i>Temps écriture/lecture</i>	ms	30 ns (lecture) 1 ms (écriture)	$<100$ ns	$<100$ ns	$<100$ ns
<i>Consommation d'énergie</i>	10 V x 100 $\mu\text{A}$ (1000 mW)	5 V x 1 mA (5000 mW)	3 V x 100 $\mu\text{A}$ (300 mW)	1,8 V x 10 mA (1800 mW)	3 V x 1 mA (3000 mW)
<i>Maturité</i>	production de masse	production de masse	production limitée	Véhicules de test	Véhicules de test
<i>Acteurs sur le marché</i>	ST Microelectronics, Atmel...	AMD, Intel, ST, Atmel...	Fujitsu, Ramtron, Texas Instrument, Infineon, ST...	IBM, Motorola, Infineon...	BAE, Ovonyx, Intel, ST

**Tableau 1-1:** comparaison des performances des différentes mémoires non volatiles.

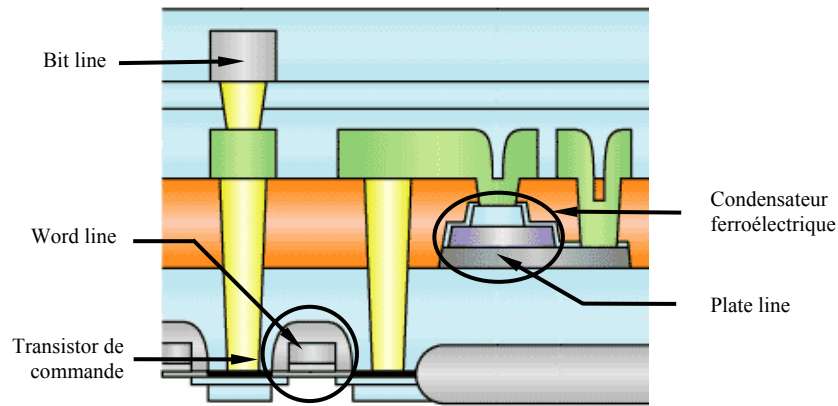
## 1.1.2 Mémoire ferroélectrique : principe de fonctionnement, avantages et limitations

### 1.1.2.1 Architecture

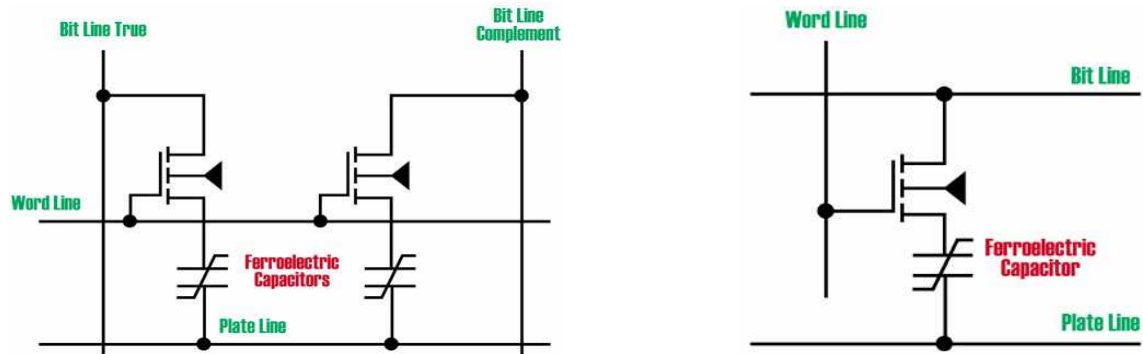
La Figure 1-1 présente une coupe d'une cellule mémoire FeRAM dans sa configuration la plus simple, comprenant un condensateur ferroélectrique commandé par un transistor MOS (structure 1T/1C). Il existe cependant d'autres types d'architecture de mémoire pour lesquelles le nombre de condensateur et de transistor peut varier (Figure 1-2). Pour l'instant, la majorité des FeRAM déjà produites possèdent une architecture 2T/2C (2 transistors pour 2

condensateurs) très fiable mais très encombrante. La tendance actuelle est donc de passer à une architecture 1T/1C (Sheikholeslami, 2002) permettant de réduire de 60% la dimension de la cellule. Dans tout les cas de figure, le contrôle de la tension aux bornes du condensateur est assuré par trois lignes conductrices appelées "Word Line", "Bit line" et "Plate line".

Il est important de noter que la donnée binaire (0 ou 1) est stockée dans le condensateur ferroélectrique (FeCAP). Sa capacité à retenir l'information est donc l'un des principaux paramètres à optimiser pour assurer la fiabilité de la mémoire.



**Figure 1-1 :** Architecture simplifiée d'une cellule mémoire FeRAM (d'après Fujitsu). Cette structure est du type 1T/1C, c'est-à-dire 1 transistor (T) pour 1 condensateur (C).



**Figure 1-2:** a) architecture type 2T/2C (2 transistors (T) pour 2 condensateurs (C)) ; b) architecture type 1T/1C, (1 transistor (T) pour 1 condensateur (C)).

### 1.1.2.2 Stockage de l'information

Un condensateur ferroélectrique est constitué d'un matériau ferroélectrique inséré entre deux électrodes conductrices (le plus souvent en platine). Tout matériau ferroélectrique peut voir son état de polarisation renversé sous l'effet d'un champ électrique externe. Pour ce faire, il est subdivisé en régions de polarisations indépendantes (les "*domaines ferroélectriques*") dont l'arrangement évolue avec la tension. Cette dernière, appliquée aux bornes du matériau

par l'intermédiaire des électrodes conductrices, entraîne une croissance et une réorientation des domaines dans la direction du champ électrique appliqué et permet de parcourir un *cycle d'hystérésis* (P,E) (ou (Q,V)).

Sur la Figure 1-3, les points A et D du cycle d'hystérésis correspondent aux deux états de polarisation à champ électrique nul. Ces deux états de "*polarisation rémanente*" confèrent à la mémoire son caractère non volatile. Ainsi, les états logiques "0" et "1" du codage binaire correspondent respectivement aux deux états de polarisation rémanente  $P_{r+}$  et  $P_{r-}$ . D'autre part, les points B et E correspondent aux deux états de polarisation nulle (champs coercitifs  $E_{c+}$  et  $E_{c-}$ ). Enfin les points C et F sont associés aux deux états de polarisation à saturation  $P_{max}$ .

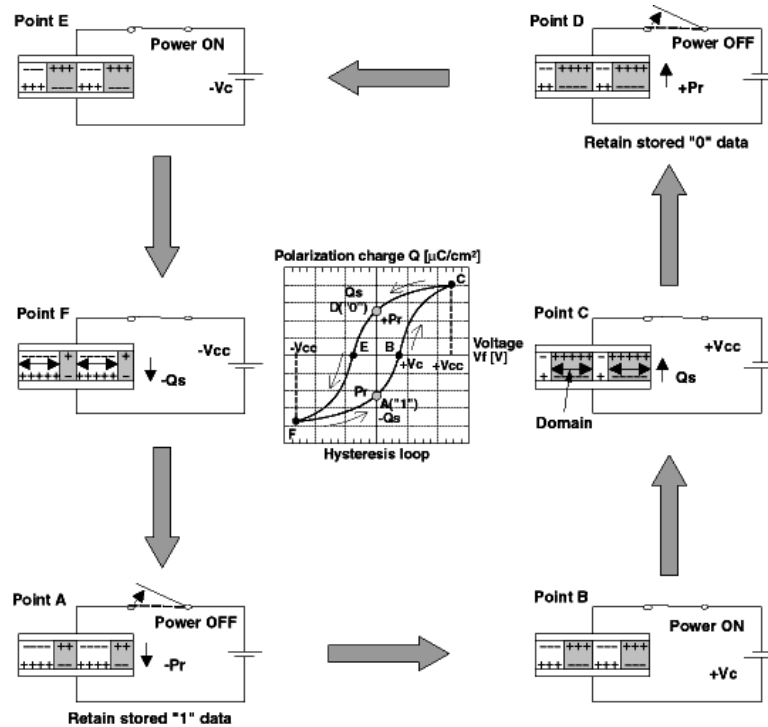


Figure 1-3: Principe de fonctionnement d'une mémoire FeRAM (d'après Fujitsu).

### 1.1.2.3 Principe d'écriture et de lecture

Comme nous l'avons mentionné dans le paragraphe précédent, le cycle d'hystérésis représente la réponse électrique du matériau à l'application d'un champ électrique externe. Le sens de parcours de ce dernier permet l'écriture et la lecture des données binaires "1" ou "0" sous la forme de deux états de polarisation rémanents. La Figure 1-3 résume le principe d'écriture lecture de la mémoire.

Pour écrire l'état logique "0", quel que soit l'état initial du matériau ferroélectrique, il suffit d'appliquer un champ électrique positif supérieur au champ coercitif  $E_{c+}$  (point B de la Figure 1-3). Après annulation du champ électrique appliqué, le matériau retourne spontanément dans l'état de polarisation  $P_{r+}$  correspondant au "0" binaire. Selon le même principe, l'application aux bornes du condensateur d'un champ électrique négatif inférieur au champ coercitif  $E_{c-}$  (point E de la Figure 1-3) permet de fixer la polarisation dans l'état rémanent négatif et ainsi d'inscrire un "1".

Une fois ces informations inscrites, il est nécessaire de pouvoir les lire de manière fiable et rapide. Cette étape s'effectue grâce à l'application d'un champ électrique supérieur au champ coercitif  $E_{c+}$  et ce quel que soit l'état logique initial :

- (i) Si l'information stockée est un "0", l'application d'une tension positive permet à la polarisation de suivre la courbe "0" → C de la Figure 1-4. Il est important de souligner que le signe de la polarisation n'est pas modifié au cours de l'étape de lecture : c'est la polarisation de "**non-switching**" : " $P_{nsw}$ ". Le courant électrique généré par le flux de charges associé à la polarisation de non switching est appelé " $j_0$ ".
- (ii) Dans le cas où l'information stockée est un "1" (état  $P_{r-}$ ), l'application d'une tension supérieure à la tension coercitive renverse l'état de polarisation (selon la courbe "1" → C de la Figure 1-4). Ce renversement ou "**switching**" de polarisation ( $P_{sw}$ ) est caractérisé par l'apparition d'un courant " $j_1$ " tel que  $j_1 > j_0$ .

L'analyse, par un comparateur, des courants  $j_0$  et  $j_1$  permet alors de distinguer les deux états de polarisation initialement inscrits dans la mémoire et ainsi de lire l'information.

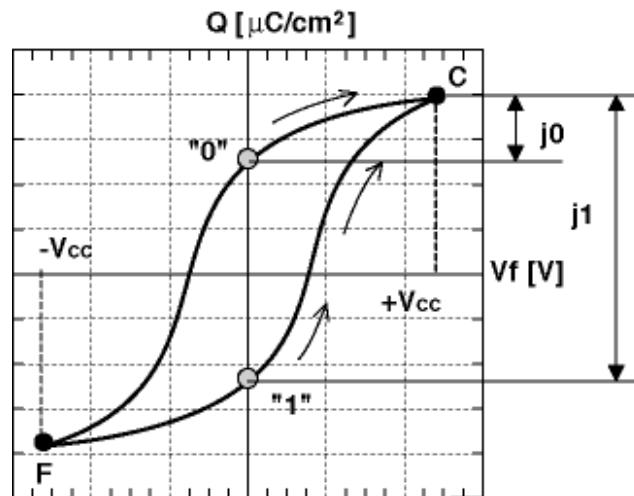


Figure 1-4 : Principe d'écriture/lecture d'une cellule mémoire FeRAM (d'après Fujitsu).

L'étape de lecture pose un problème majeur pour le développement des mémoires FeRAM dans l'industrie microélectronique. En effet, après lecture, le condensateur retourne spontanément dans l'état de polarisation  $P_{r+}$  en suivant la courbe  $C \rightarrow "0"$  (Figure 1-4) et ce quelle que soit l'information initialement inscrite. Cette dernière est donc perdue et doit être réécrite. La lecture destructive de la donnée (DRO : "destructive read out") constitue une limitation importante de la technologie FeRAM en terme de fiabilité, celle-ci conduisant à une augmentation du nombre de cycles d'écriture/lecture.

#### 1.1.2.4 Choix du matériau ferroélectrique

L'intégration d'un condensateur ferroélectrique dans une architecture silicium submicronique (technologie CMOS inférieure à  $0,35 \mu\text{m}$ ) impose le respect d'un certain nombre de spécifications (Jones *et al.*, 1995; Ramesh *et al.*, 2001; Mikolajick *et al.*, 2001) :

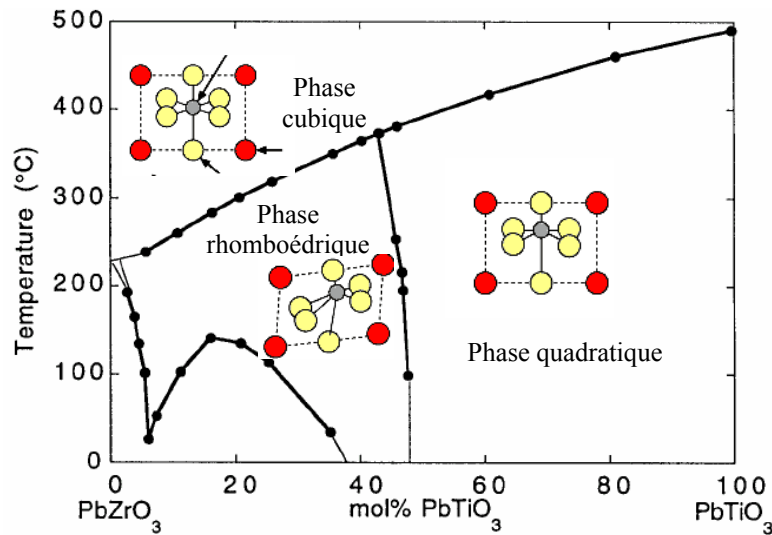
- (i) Les mémoires doivent être programmables sous des tensions inférieures à 3 V. Ceci exige l'utilisation d'un matériau ferroélectrique capable de switcher à de faibles tensions (faible champ coercitif) ;
- (ii) Il est préférable que la couche ferroélectrique soit orientée de telle manière que la polarisation soit perpendiculaire au plan du substrat (Suzuki & Ami, 1996) ;
- (iii) La réduction de l'épaisseur de la couche ferroélectrique, imposée par la diminution de la tension de programmation, ne doit pas dégrader ses propriétés diélectriques ;
- (iv) Les condensateurs ferroélectriques doivent être capables de supporter un grand nombre de cycles de programmation, *i.e.* avoir une grande endurance.

Actuellement, plusieurs matériaux ferroélectriques sont à l'étude pour leur intégration dans les FeRAM. Leurs caractéristiques sont présentées dans le Tableau 1-2. Pour l'instant, les PZT (solution solide  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ) font encore figure de référence, en particulier chez NEC (Inoue *et al.*, 2002), Ramtron ou Fujitsu (Maruyama *et al.*, 2003 ; Nawata, 2004). En effet, leurs fortes polarisations rémanentes ainsi que leurs faibles températures d'élaboration en font le candidat idéal pour les technologies actuelles.

	PZT	SBT	BLT
$Pr$ ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	30-40	5-10	10-20
$Ec$ ( $\text{kV}/\text{cm}$ )	80	80	70
Température ( $^{\circ}\text{C}$ )	500-600	700-800	650-700
Texture associée	(111)	aucune	aucune
Technologie associée ( $\mu\text{m}$ )	$\geq 0,35$	0,18	0,13

**Tableau 1-2 :** principaux matériaux ferroélectriques intégrables dans les mémoires FeRAM.

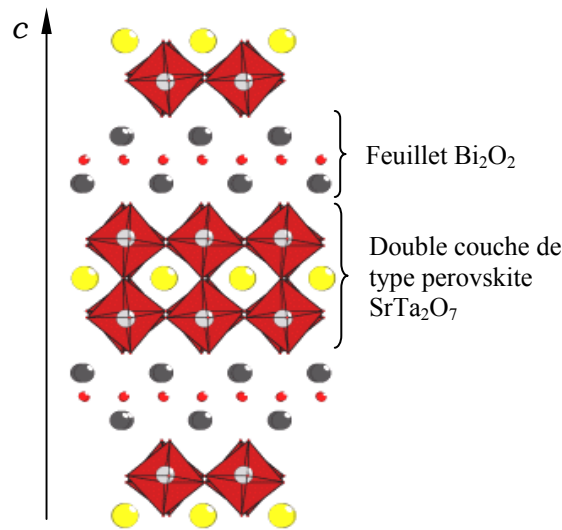
Comme le montre la Figure 1-5 selon leur composition, les matériaux PZT peuvent cristalliser dans différentes symétries (cubique, rhomboédrique, quadratique...). Les matériaux PZT les plus utilisés pour les applications FeRAM ont une composition riche en titane et possèdent une structure dite “perovskite” de symétrie quadratique.



**Figure 1-5 :** Diagramme de phase des PZT établi par Jaffe *et al.* (Jaffe *et al.*, 1971).

L'un des concurrents les plus sérieux des PZT est l'oxyde SBT ( $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ) qui présente un champ coercitif plus faible lui permettant des opérations à plus faible tension (Paz de Araujo *et al.*, 1995). Des sociétés telles que Hynix, Symetrix, Infineon ou STMicroelectronics travaillent déjà sur l'intégration du matériau SBT dans une technologie 0,18  $\mu\text{m}$ . La structure cristallographique du composé  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  dérive de celle des phases d'Aurivillius qui se présentent sous la forme d'une alternance, selon l'axe  $\vec{c}$ , de feuillets  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  et de couches de type perovskite  $(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$  (Subbarao, 1962). “m” représente le nombre de couches de type perovskite intercalées entre les feuillets  $\text{Bi}_2\text{O}_2$ . Comme le montre la Figure 1-6, l'oxyde  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  fait partie des phases d'Aurivillius  $m = 2$  avec une double couche de type perovskite  $\text{SrTa}_2\text{O}_7$ . A température ambiante, ce composé cristallise dans une phase

ferroélectrique de symétrie orthorhombique (groupe d'espace  $A2_{1am}$ ) l'axe polaire étant parallèle à la direction  $[100]$ .



**Figure 1-6** : Projection de la structure du composé  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  suivant la direction  $[110]$ .

Enfin, pour des technologies inférieures à  $0,18 \mu\text{m}$ , certains matériaux tels que le BLT ( $(\text{Bi},\text{La})_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ) sont déjà envisagés (Park *et al.*, 1999a ; Lee *et al.*, 2002). Le dépôt et l'optimisation des propriétés électriques de cette phase d'Aurivillius  $m = 3$  est aujourd'hui difficile à réaliser dans une ligne de fabrication de semiconducteurs.

Par ailleurs, la réduction des dimensions des cellules mémoires induit aussi une diminution de l'épaisseur de la couche mince ferroélectrique qui ne doit pas perdre, pour autant, ses caractéristiques diélectriques. Là encore, le composé SBT présente un avantage certain sur le PZT, sa polarisation rémanente étant très peu sensible à la réduction d'épaisseur. Il faut toutefois noter que, comparativement au PZT, le composé SBT présente une polarisation rémanente globalement plus faible qui rend la lecture de la cellule mémoire plus délicate.

### 1.1.2.5 Limitations

La technologie FeRAM, bien que très avantageuse en terme de consommation d'énergie et de vitesse d'écriture/lecture, possède toutefois plusieurs limitations fondamentales. La capacité à passer outre ces désavantages va, en majeure partie, conditionner le développement de la mémoire à grande échelle. Deux grands types de limitations peuvent être distingués : les limitations "extrinsèques" dues à l'introduction de matériaux oxydes dans les lignes de fabrication (contamination par les oxydes, étapes de gravure...). Ce problème est commun

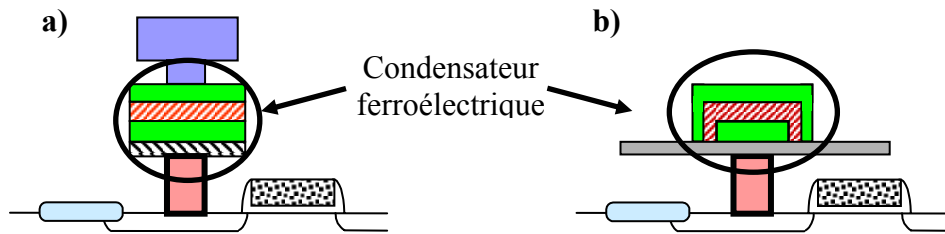
aux technologies MRAM, PCRAM et FeRAM comme indiqué dans la partie 1.1.1. Il existe également des limitations “intrinsèques” à la technologie FeRAM liées au caractère ferroélectrique lui-même :

- L'un des grands enjeux pour assurer le développement et la pérennité de la technologie FeRAM est la possibilité de suivre la “**miniaturisation**” constante de l'architecture silicium submicronique. Les matériaux ainsi choisis doivent continuer à présenter un caractère ferroélectrique à très faible épaisseur. Ceci constitue un obstacle au développement des mémoires ferroélectriques car la frontière de persistance de ces propriétés à très petite échelle est encore très mal définie. Aujourd'hui, de nombreux groupes de recherche travaillent sur la conservation des propriétés électriques à l'échelle nanométrique (Tybell *et al.*, 1999 ; Tiedke *et al.*, 2001 ; Junquera & Ghosez, 2003 ; Chu *et al.*, 2004).
- La “**lecture destructive**” (cf. partie 1.1.2.3) imposant une réécriture de l'information après lecture constitue la seconde limitation intrinsèque de la technologie. Le nombre de cycle d'écriture/lecture est ainsi considérablement augmenté. Pour répondre à ce problème, deux solutions sont possibles :
  - (i) la première consiste à concevoir une architecture novatrice du point mémoire présentant une lecture non destructive. C'est le cas, par exemple des transistors ferroélectriques à effet de champ (FeFET) (Ishiwara, 2000).
  - (ii) La seconde concerne le choix et l'optimisation d'un matériau ferroélectrique dont les caractéristiques électriques soient peu affectées par le cyclage (cas de SBT et BLT).
- La remarque précédente met en avant le troisième problème de la technologie à savoir la **fiabilité** du matériau ferroélectrique en couche mince. En effet, les propriétés de celui-ci ne doivent pas (ou peu) être altérées par l'application à ses bornes de stresses électriques (alternatif, continu...). Aujourd'hui, certains matériaux tels que SBT sont très étudiés car ils présentent une bonne résistance au cyclage et à l'application d'une tension continue. Bien que très étudiés, les mécanismes physiques à l'origine des modes de défaillances sont encore mal compris (Colla *et al.* 1998 ; Scott, 2000 ; Dawber & Scott, 2000 ; Grossman *et al.*, 2000 ; Tagantsev *et al.*, 2001 ; Shur *et al.*, 2001 ; Grossman *et al.* 2002). Ceux-ci seront explicités plus en détail dans la partie 1.2.2.



### 1.1.2.6 Nouveau développement technologique : vers un condensateur 3D

Comme cela a été mentionné dans les sections précédentes, la réduction des dimensions entraîne un certain nombre de contraintes quant au choix du matériau ferroélectrique en couche mince. Cependant, un autre point de très grande importance est à prendre en compte pour assurer la pérennité de la technologie FeRAM à l'échelle nanométrique. En effet, pour lire correctement une information stockée, il est nécessaire de distinguer clairement les courants de switching ( $j_1$ ) et de non switching ( $j_0$ ) (section 1.1.2.3). Ceci ne pose pas de problème pour des matériaux tels que les PZT actuellement utilisés car leur polarisation rémanente est très importante. Il en va autrement pour le composé SBT destiné à être déposé sous forme de couches très minces et dont la polarisation rémanente relativement faible ne garantira pas une lecture fiable de l'information. La principale solution envisagée pour résoudre ce problème est de passer d'une structure "planaire" standard (ou structure 2D) à une structure à "**trois dimensions**" (3D) dont un exemple est présenté dans la Figure 1-7-b. Par ce biais, la surface "réelle" du condensateur est augmentée par l'apport des "bords" sans toutefois modifier la surface occupée par un point mémoire sur le wafer de silicium. Ainsi, la polarisation effective d'une cellule mémoire est augmentée.



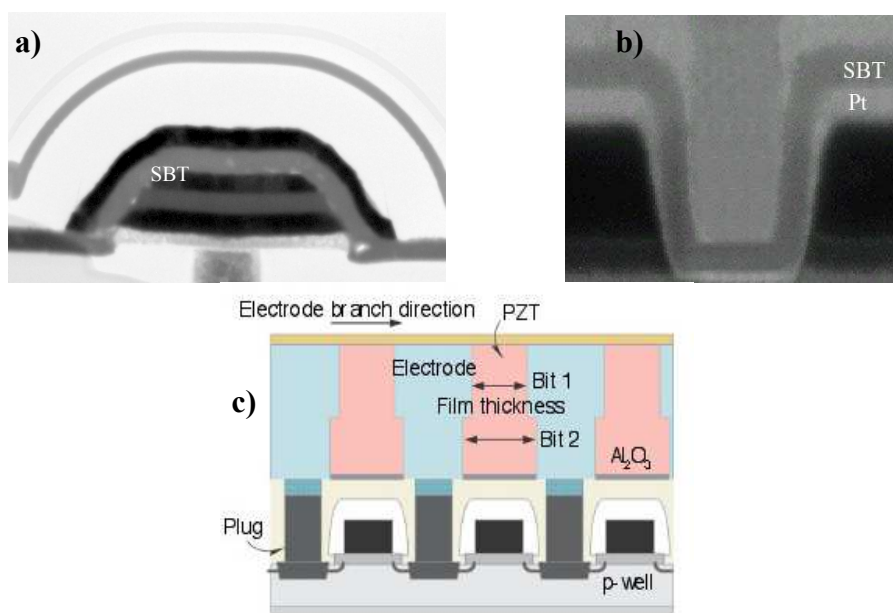
**Figure 1-7 :** évolution de l'architecture du point mémoire : a) condensateur planaire ou 2 dimensions (en vert : électrodes inférieures et supérieures ; en rayé rouge et blanc : matériau ferroélectrique). b) condensateur à 3 dimensions : augmentation de la polarisation par unité de surface grâce à l'apport des bords du condensateur ("side walls").

Aujourd'hui, différents groupes de recherche académiques et industriels sont engagés dans des programmes visant à intégrer des condensateurs 3 dimensions dans une architecture silicium submicronique (Johnson *et al.*, 2003 ; Goux *et al.*, 2004 ; Nagel *et al.*, 2004 ; Joshi, 2004). Les communications récentes montrent que trois grands types d'architectures 3D sont à l'étude :

- (i) STMicroelectronics et l'IMEC développent une technologie "pseudo 3D empilée" (Johnson *et al.*, 2003 ; Goux *et al.*, 2004). Dans ce concept, l'empilement des couches constituant l'électrode inférieure est d'abord

déposé sur toute la surface du wafer de silicium puis gravé de manière à former un réseau d'électrodes inférieures. Le film mince (de SBT dans le cas du programme entre IMEC et STMicroelectronics) ainsi que l'électrode supérieure sont ensuite déposés sur ce réseau. Dans ce cas (Figure 1-8-a), comme cela a été précisé précédemment, les bords du condensateur lui confèrent son caractère 3D.

- (ii) La technologie “en trous” (trench) est principalement développée par Symétrie (Figure 1-8-b) (Joshi, 2004). Dans ce cas de figure, le silicium est d'abord gravé afin d'effectuer des “encoches” dans le substrat. Les couches constituant l'empilement électrode inférieure/film ferroélectrique/électrode supérieure sont ensuite déposées sur ce substrat à trous permettant ainsi de définir des condensateurs 3D “enfouis”.
- (iii) Récemment, Infineon a proposé une nouvelle architecture 3D (Figure 1-8-c) dans laquelle le condensateur est positionné verticalement (Nagel *et al.*, 2004). Dans ce concept, un film épais (de PZT) est d'abord déposé par MOCVD puis gravé afin de définir un réseau de condensateurs 3D verticaux. Ceci confère à la technologie un avantage important en terme de miniaturisation, celle-ci n'étant pas gouvernée par le dépôt du film mince mais par la gravure. De plus, ce concept peut être adapté à la technologie de FeRAM “en chaîne” précédemment développée par Infineon (Sheikholeslami, 2000) et permettant d'augmenter la densité de la mémoire.



**Figure 1-8 :** architectures 3D développées par l'IMEC et ST Microélectroniques (a), Symetrix (b) et Infineon (c).

Toutefois, il faut noter que, malgré des avancées récentes et significatives, de gros efforts restent à fournir non seulement pour élaborer mais aussi estimer la fiabilité de ce type de structures.

### 1.1.3 Conclusion : développement de la FeRAM dans l'industrie microélectronique

Pour conclure cette présentation succincte de la technologie FeRAM, le Tableau 1-3 résume l'état de l'art (en juin 2004) de la technologie FeRAM chez les grands acteurs industriels. Plusieurs remarques peuvent être effectuées sur la base de ce tableau :

- (i) Toutes les technologies exposées dans ce tableau présentent des architectures à 2 dimensions. Cette géométrie de condensateurs atteignant ses limites, peu de développements technologiques majeurs ont été initiés en 2004. En effet, la plupart des groupes industriels se sont tournés vers une architecture à 3 dimensions (cf. section précédente) pour laquelle peu de données concrètes en terme d'application sont disponibles.
- (ii) De nombreux acteurs tels que Fujitsu, Texas Instrument, Infineon ou Samsung continuent à travailler sur des technologies à base de PZT. Néanmoins, les roadmaps de certains groupes industriels prévoient un passage de PZT à SBT ou BLT à plus ou moins courte échéance.
- (iii) Il faut aussi noter qu'en terme de production, Fujitsu est nettement en avance sur ces concurrents avec plus de 150 Millions de composants FeRAM vendus. Ceci en fait le leader actuel sur ce marché.

<u>Juin 2004</u>	<i>Texas instrument Agilent Ramtron</i>	<i>Fujitsu</i>	<i>Matsushita</i>	<i>Toshiba Infineon</i>	<i>Samsung</i>	<i>Oki Sony</i>	<i>Hynix</i>
<i>Technologie MOS (<math>\mu\text{m}</math>)</i>	0,13	0,18	0,18	0,20	0,25	0,25	0,25
<i>Densité du démonstrateur (bit)</i>	64 Mb	4 Mb	1 Mb	32 Mb	32 Mb	4 Mb	16 Mb
<i>Tension d'opération (V)</i>	1,3	1,8	1,1	2,5 - 3	2,7 -3,3	2,5	3
<i>Temps d'accès (ns)</i>	30	30	15	50	55	55	70
<i>Matériau</i>	PZT	PZT	SBTN	PZT	PZT	SBT	BLT
<i>Taille de cellule (<math>\mu\text{m}^2</math>)</i>	0,54	1,3	1,1	1,875	0,9384	2,6	1,5
<i>Source</i>	VLSI'03 IEDM'02	IEDM'02 ISIF'03	VLSI'03 ISIF'03	ISSCC'03 MRS'02	VLSI'02 VLSI'03	IEDM'02	ISIF'03 IEDM'03

**Tableau 1-3 :** état de l'art (juin 2004) de la technologie FeRAM chez les différents acteurs industriels mondiaux (d'après Wouters, 2004).

## 1.2 Fiabilité du matériau ferroélectrique

La section 1.1.2.5 a positionné l'étude de la fiabilité du condensateur ferroélectrique comme une étape indispensable au développement de la technologie FeRAM. Le but des prochains paragraphes est, non seulement, de faire l'état des lieux des différents modes de défaillance associés au "vieillissement" du matériau ferroélectrique en couche mince, mais aussi de présenter les modèles utilisés aujourd'hui pour en appréhender l'origine physique.

### 1.2.1 La ferroélectricité à l'ère des mémoires

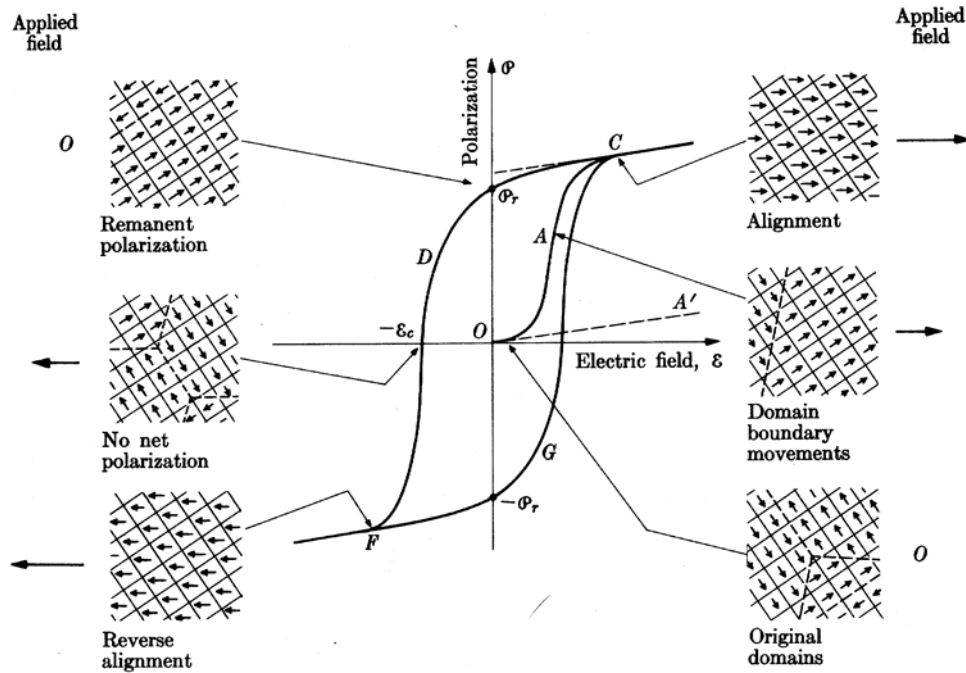
#### 1.2.1.1 Domaines ferroélectriques et polarisation spontanée

Nous avons pu voir, dans la partie précédente, comment la ferroélectricité pouvait être mise à profit dans les mémoires non volatiles. Le fonctionnement de celles-ci est basé sur l'aptitude d'un matériau ferroélectrique à réagir à une sollicitation électrique externe en modifiant sa polarisation interne. Il existe donc une relation directe entre la microstructure interne du matériau et sa réponse électrique. Ainsi, un certain nombre de questions se posent quant à l'origine physique du phénomène de ferroélectricité et à l'aptitude du matériau à répondre à une sollicitation électrique externe.

La Figure 1-9 présente le cycle d'hystérésis d'un matériau ferroélectrique soumis à un champ électrique externe. Cette réponse électrique est associée à l'existence, au sein du ferroélectrique, de régions présentant chacune une polarisation indépendante. L'amplitude et le sens du champ électrique appliqué permettent de modifier cet arrangement en "*domaines ferroélectriques*". En effet, certains domaines, présentant une orientation de polarisation proche de celle du champ électrique externe vont croître au détriment d'autres domaines d'orientation différente. Ainsi, la polarisation "macroscopique" résultante dépend de l'aptitude des frontières entre deux domaines adjacents, encore appelées "*parois de domaine*", à se déplacer sous l'effet du champ électrique externe. Ces parois, très fines (typiquement de 1 à 10 mailles cristallines), peuvent être considérées comme des zones de changements abrupts de la direction de polarisation.

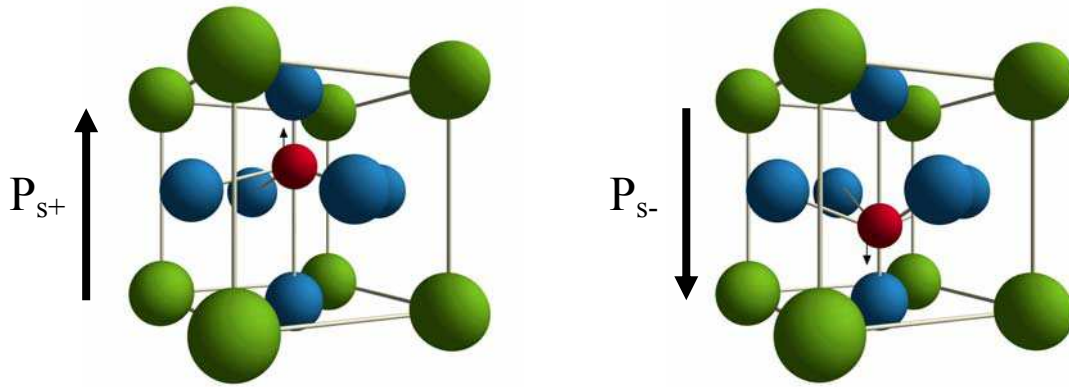
Il est important de noter que, sur la Figure 1-9, la courbe OAC représente la courbe de "*première polarisation*" caractéristique d'un matériau "vierge", *i.e.* soumis pour la première fois à un champ électrique. Cette étape modifie considérablement l'arrangement en domaines en le faisant passer, de manière irréversible, d'un état "aléatoire" ne présentant aucune polarisation macroscopique à un état "organisé". Le matériau ainsi polarisé présente, en

l'absence de champ appliqué, deux états de polarisations stables (états de polarisation rémanents  $P_{r+}$  et  $P_{r-}$ ) correspondant à deux configurations distinctes en domaines.



**Figure 1-9 :** évolution, sous champ électrique, de l'arrangement en domaines ferroélectriques expliquant l'existence d'un cycle d'hystérésis.

Un domaine ferroélectrique correspond donc à une région dans laquelle la polarisation est uniforme (tous les dipôles électriques sont orientés dans la même direction). En d'autres termes, toutes les mailles cristallographiques composant ce domaine possèdent la même **polarisation spontanée** ( $P_s$ ). Il existe de ce fait, à l'échelle de la maille cristallographique, une polarisation microscopique qui tire son origine du déplacement des charges positives et négatives dans des directions opposées (Figure 1-10). Selon le sens de la distorsion de la maille, deux états de polarisation spontanée opposés peuvent être distingués. La polarisation spontanée constitue ainsi l'unité de base de la polarisation électrique macroscopique du matériau ferroélectrique. L'application d'un champ électrique aux bornes du matériau ferroélectrique permet, localement, de favoriser l'une ou l'autre de ces polarisations ce qui a pour conséquence de faire croître la fraction de domaines auxquels elle est associée. Il est important de noter que la direction de polarisation spontanée dépend de la symétrie cristalline. Ainsi, dans un PZT quadratique celle-ci est alignée sur l'axe cristallographique  $\vec{c}$ . En revanche, elle est selon la direction  $[111]$  pour un PZT de symétrie rhomboédrique. Dans le cas de SBT, elle est parallèle à l'axe cristallographique  $\vec{a}$ .



**Figure 1-10 :** Déplacements des charges positives et négatives au sein d'une maille cristalline associées aux états de polarisation spontanée positive et négative (cas d'une structure perovskite).

Une couche mince ferroélectrique est constituée de différents grains eux-mêmes subdivisés en domaines ferroélectriques. Cette structure en domaines ferroélectriques résulte de la minimisation de l'*énergie élastique* associée à la transition de phase paraélectrique (phase haute température) - ferroélectrique (phase basse température) (Lines & Glass, 1977). Elle dépend donc de plusieurs critères tels que la symétrie cristalline ou la relation cristallographique avec le substrat sur lequel le film mince est déposé (texture).

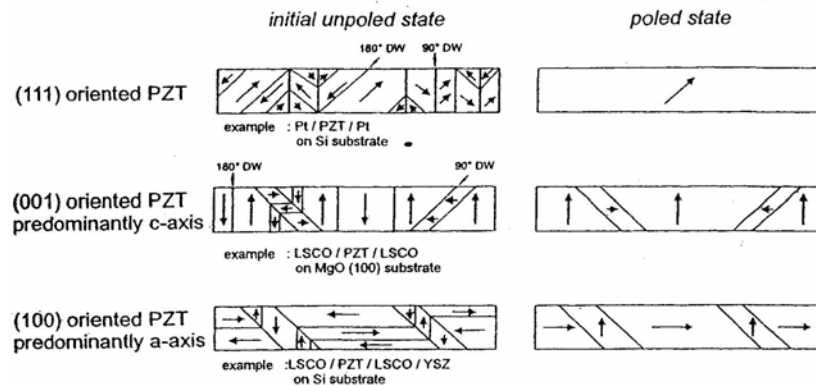
- influence de la *symétrie cristalline* :

Deux domaines ferroélectriques adjacents présentent des moments dipolaires orientés dans des directions différentes qui dépendent de la symétrie cristalline. Ainsi pour une structure de type perovskite cristallisant dans une symétrie quadratique (cas des PZT riches en titane) les angles séparant deux domaines sont égaux à  $90^\circ$  ou  $180^\circ$  (Merz, 1954 ; Mendiola & Pardo, 1984 ; Yamada *et al.*, 1996 ; Romanov *et al.*, 1999). On parlera alors de domaines à  $90^\circ$  ou à  $180^\circ$ . En revanche, un PZT de symétrie rhomboédrique présente des domaines à  $71^\circ$ ,  $109^\circ$  ou  $180^\circ$  (Kruger, 1976 ; Shaw *et al.*, 1993). On peut donc voir que pour un même type de matériau, la composition joue un rôle non négligeable sur la structure en domaines. Dans le cas de SBT, cristallisant dans une symétrie orthorhombique, il existe des domaines à  $90^\circ$ , des domaines à  $180^\circ$  ainsi que des parois d'antiphases (Liu *et al.*, 1999 ; Chen *et al.*, 2000), ces dernières étant relatives au tilt des octaèdres  $\text{TaO}_6$  le long de l'axe  $\vec{c}$ .

- influence de la *texture* :

Le travail effectué par le groupe de D.J. Wouters (Wouters *et al.*, 1997 ; Fé, 2001) sur les PZT met en évidence le rôle joué par la texture du matériau ferroélectrique en couche mince sur la configuration en domaines sous champ électrique. En effet, il a été démontré que pour des

raisons de contraintes internes au matériau, un PZT préférentiellement orienté selon la direction [111] présente un arrangement en domaine favorable à une bonne réponse électrique. En effet, un tel matériau une fois polarisé, présente une structure quasi-monodomaine (Figure 1-11). Dans le cas du dépôt d'une couche de SBT, il est très difficile d'orienter le matériau suivant l'axe polaire [100]. Ainsi, le composé SBT est le plus souvent polycristallin (arrangement aléatoire de cristallites) ce qui, *a priori*, n'est pas en faveur d'une grande polarisation.



**Figure 1-11** : Relation entre la texture de la couche de PZT et la structure en domaines, à l'état initial et après polarisation sous champ (Fè, 2001).

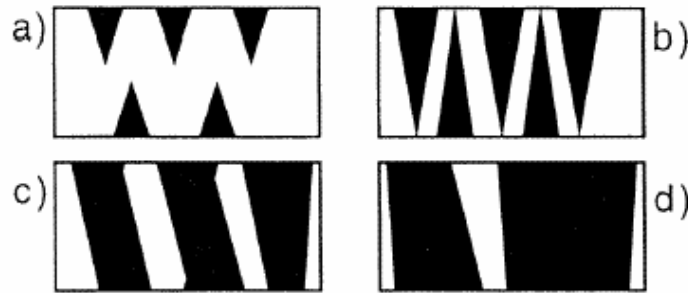
### 1.2.1.2 Nature de la réponse électrique sous différentes sollicitations

La réponse électrique d'un condensateur ferroélectrique est caractérisée par l'aptitude du matériau ferroélectrique à “*switcher*”, *i.e.* renverser sa polarisation sous l'action d'un champ électrique extérieur. Il est clair que la cinétique de renversement de polarisation est très largement gouvernée par l'évolution de la structure en domaines au sein du matériau ferroélectrique. Le but de cette section est de discuter plus en détail la relation entre la sollicitation électrique et la mobilité des parois de domaines. Pour ce faire, nous détaillerons les méthodes classiques de mesure du caractère ferroélectrique d'un matériau. De plus, une attention particulière sera portée sur les paramètres altérant la mobilité des parois de domaines et, par voie de conséquence, les propriétés électriques.

#### 1.2.1.2.1 Cinétique de switching : réponse à une tension de grande amplitude

Le mécanisme de renversement de polarisation a été étudié en détail dans le cas des matériaux massifs et en couches minces (Fattuzo & Merz, 1967 ; Shur, 2005). Il ressort de ces travaux que le phénomène est particulièrement complexe et qu'il ne semble pas être régi par un mécanisme universel pour tous les ferroélectriques. Deux grands scénarii sont envisagés pour interpréter le phénomène : la croissance de domaines antiparallèles préexistants (déplacement

des parois de domaines) et le processus de nucléation/croissance de nouveaux domaines antiparallèles aux interfaces entre le matériau ferroélectrique et les électrodes (Figure 1-12). Il est important de noter que, malgré le caractère *irréversible* de ce phénomène, une petite partie de la structure en domaine retourne spontanément dans son état initial : c'est le phénomène de “*relaxation*” ou de “*backswitching*” (Benedetto *et al.*, 1994 ; Mihara *et al.*, 1995 ; Lohse *et al.*, 2001). Ceci donne naissance à une polarisation rémanente dite “relaxée” ( $P_{\text{rrel}}$ ).



**Figure 1-12** : séquence de renversement de polarisation dans les ferroélectriques. a) nucléation de domaines dont la polarisation est opposée à la polarisation initiale. b) croissance de ces domaines dans l'épaisseur du matériau c) croissance latérale des domaines d) coalescence des domaines. Les zones blanches et noires correspondent à des orientations de polarisation antiparallèles.

Expérimentalement, la mesure des propriétés de switching du matériau est faite de deux manières différentes (Tableau 1-4):

- La mesure *dynamique* du cycle d'hystérésis (“DHM”) :

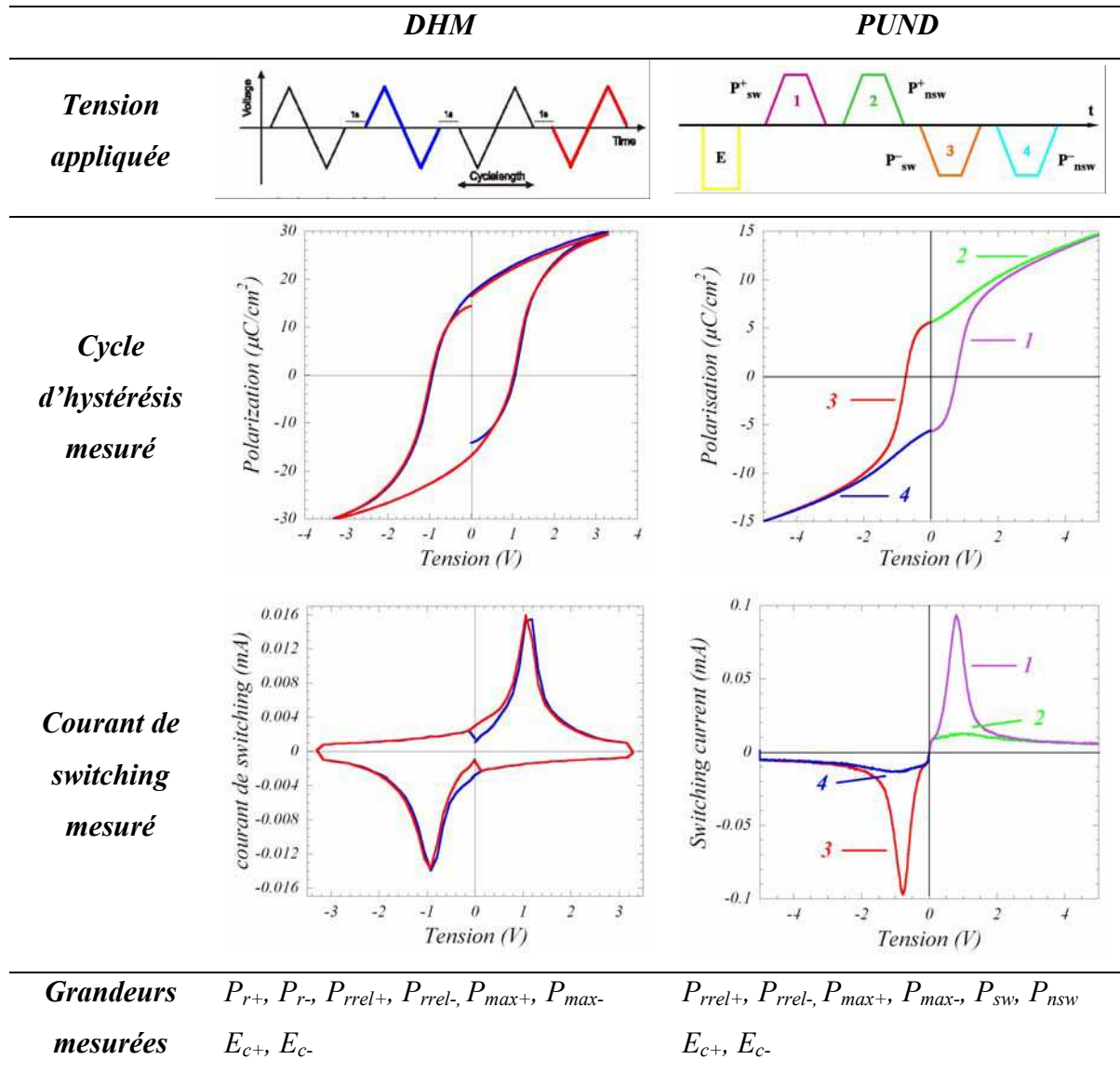
Dans ce cas, une succession de quatre tensions triangulaires de quelques volts d'amplitude est appliquée aux bornes du condensateur ferroélectrique en suivant le chronogramme présenté dans le Tableau 1-4. La mesure des courants de switching est effectuée pendant les pulses 2 (en bleu dans le tableau) et 4 (en rouge dans le tableau), les deux autres servant simplement à renverser la polarisation. Dans ce cas, seule la réponse électrique due au renversement (switching) des domaines ferroélectriques est accessible. La mesure donne néanmoins accès à de nombreuses informations telles que les champs coercitifs positif et négatif et les polarisations rémanentes, rémanentes relaxées, et maximales positives et négatives. Ainsi, l'évolution de la polarisation de non-switching n'est pas mesurée mais peut être déduite de la différence entre  $P_{\text{max}}$  et  $P_{\text{rrel}}$ .



- Le cycle d'hystérésis **PUND** (Positive Up Negative Down) :

Généralement, les caractéristiques de switching sont mesurées en utilisant des pulses électriques. Dans le cas du PUND, ces pulses présentent le plus souvent une forme trapézoïdale. Ceci présente deux avantages majeurs : premièrement, le champ appliqué est constant durant le switching ; ensuite, cette séquence de pulses est plus proche de celle utilisée pour la lecture/écriture des mémoires FeRAM. En effet, dans ce cas, une succession de cinq pulses de quelques volts d'amplitude est appliquée (Evans & Cardoza, 1995). Le premier, dont le signe, l'amplitude et la durée sont indépendants des quatre autres est un pulse d'écriture de l'information. Ensuite, la succession de deux pulses positifs suivis de deux pulses négatifs permet de lire l'information en suivant l'évolution des polarisations de switching positive et négative (notées 1 et 3 dans le Tableau 1-4) ainsi que celle des polarisations de non-switching positive et négative (notées 2 et 4 dans le Tableau 1-4).

Expérimentalement, dans les deux cas précédents, la polarisation est déterminée par intégration de courants de switching. Dès lors, la réponse électrique d'un matériau peut aussi être caractérisées par les courants de switching (cf. Tableau 1-4). Ils sont caractéristiques de la distribution de domaine renversant leur polarisation pour une gamme de tension donnée. L'analyse de ces courants peut ainsi permettre d'isoler des populations de domaines ayant des cinétiques de switching distinctes. De plus, certains auteurs parviennent à modéliser les résultats en traitant le phénomène de réorientation des domaines comme une transition de phase décrite par la théorie de Kolmogorov et d'Avrami (Ishibashi & Tagaki, 1971, Shur *et al.*, 2003). Dans cette approche, les domaines d'orientations de polarisation spontanée différentes sont considérés comme des phases différentes, les parois de domaines étant assimilées à des frontières entre phases (cf. partie 1.2.1.3.3).



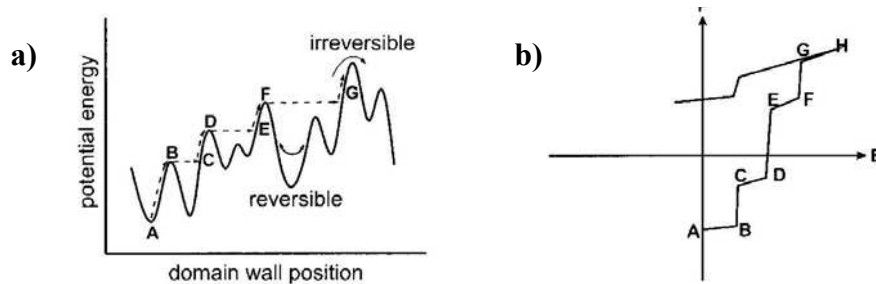
**Tableau 1-4 :** Réponse d'un condensateur à différents types de tensions (tension appliquée, boucle d'hystérésis mesurées et courant de switching associés). Les mesures présentées ont été effectuées sur des échantillons différents.

### 1.2.1.2.2 Contribution réversible et irréversible de la polarisation

Il est communément admis que la réponse électrique d'un matériau ferroélectrique varie en fonction de la tension appliquée à ses bornes (Bartic, 2001 ; Waser, 2003). En effet, si celle-ci est supérieure à la tension coercitive, le matériau "switch". En revanche, s'il est soumis à une tension relativement faible (typiquement  $< 1$  V pour des films minces d'une centaine de nanomètres d'épaisseur), le matériau suit une caractéristique électrique linéaire. En d'autres termes, le comportement électrique d'un matériau ferroélectrique, passe, par augmentation de la tension appliquée, d'une caractéristique diélectrique linéaire à une caractéristique non linéaire et hystérétique. La réponse diélectrique (linéaire) à des tensions de faible amplitude

met en évidence l'existence d'une contribution **réversible** de la polarisation (Bhattacharyya *et al.*, 2002 ; Waser, 2003 ; Bolten *et al.*, 2003). Par analogie avec le ferromagnétisme (Chikazumi & Charap, 1964), on peut donc définir la polarisation comme la somme d'une polarisation réversible et d'une polarisation irréversible (Figure 1-13). Dans les mémoires, seule la contribution irréversible de la polarisation permet de stocker l'information.

Comme le montre la Figure 1-13-a, la mobilité d'une paroi de domaine, sous l'effet d'un champ électrique externe, peut être représentée par une énergie potentielle liée à l'interaction de la paroi avec le réseau cristallin, les défauts, les dislocations ainsi qu'avec les parois de domaines adjacents. Les mouvements réversibles sont caractérisés par les petits déplacements autour d'un minimum local de ce potentiel. En revanche, dès que le champ électrique appliqué dépasse une certaine valeur, un saut irréversible vers un puits de potentiel voisin apparaît. Selon ce principe, le cycle d'hystérésis peut être redéfini comme une succession de segments alternativement réversibles et irréversibles (Figure 1-13-b).



**Figure 1-13** : a) mobilité d'une paroi de domaine dans un potentiel statistique et b) cycle d'hystérésis associé (d'après Waser, 2003).

Dès lors, il devient primordial, pour caractériser le matériau, de pouvoir séparer ces deux contributions. Pour ce faire, deux méthodes peuvent être employées (Bolten *et al.*, 2003) :

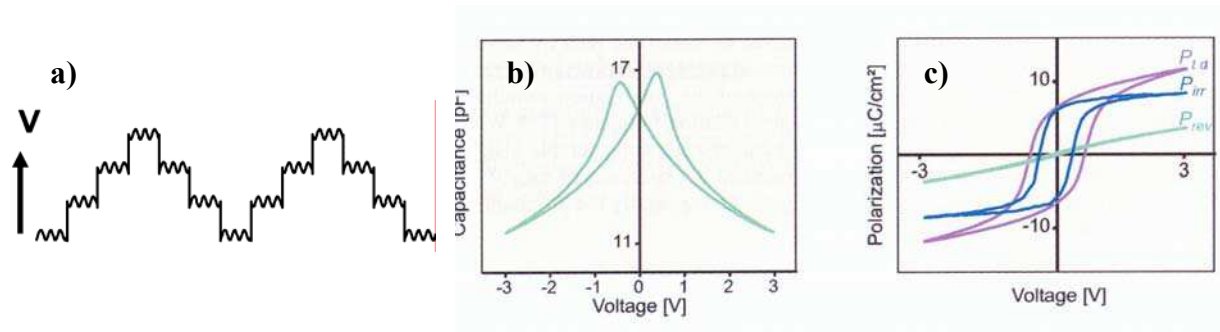
- Mesure "**C-V**" de la capacité en fonction de la tension appliquée :

Dans cette méthode, une tension alternative de faible amplitude (10 – 50 mV ; 10 - 100 kHz) est superposée à une tension continue en marches d'escalier permettant de retracer le cycle d'hystérésis (Figure 1-14-a). D'après le raisonnement du paragraphe précédent, l'évolution par paliers de tensions continues permet de passer d'un puits de potentiel donné vers un puits voisin. A chaque palier, le petit signal alternatif fait vibrer de manière réversible les parois de domaine à l'intérieur d'un minimum local du potentiel d'interaction défini précédemment. Ainsi, il est possible de reconstruire, point par point, l'évolution de la polarisation réversible.

La courbe typique obtenue par cette méthode (Figure 1-14-b) présente une forme de type “ailes de papillons” dont les deux maxima correspondent aux tensions coercitives pour lesquelles le nombre de parois de domaine est maximal. Sachant que par définition  $C = dQ/dV$ , la polarisation réversible peut être obtenue par intégration de la courbe C-V (Bhattacharyya *et al.*, 2002 ; Bolten *et al.*, 2003) :

$$P_{rev} = \frac{1}{A} \int C(V) dV$$

Dans cette relation, A représente la surface du condensateur. Par cette méthode, il est possible de corriger le cycle d’hystérésis dynamique mesuré de la contribution réversible de la polarisation (Figure 1-14c).

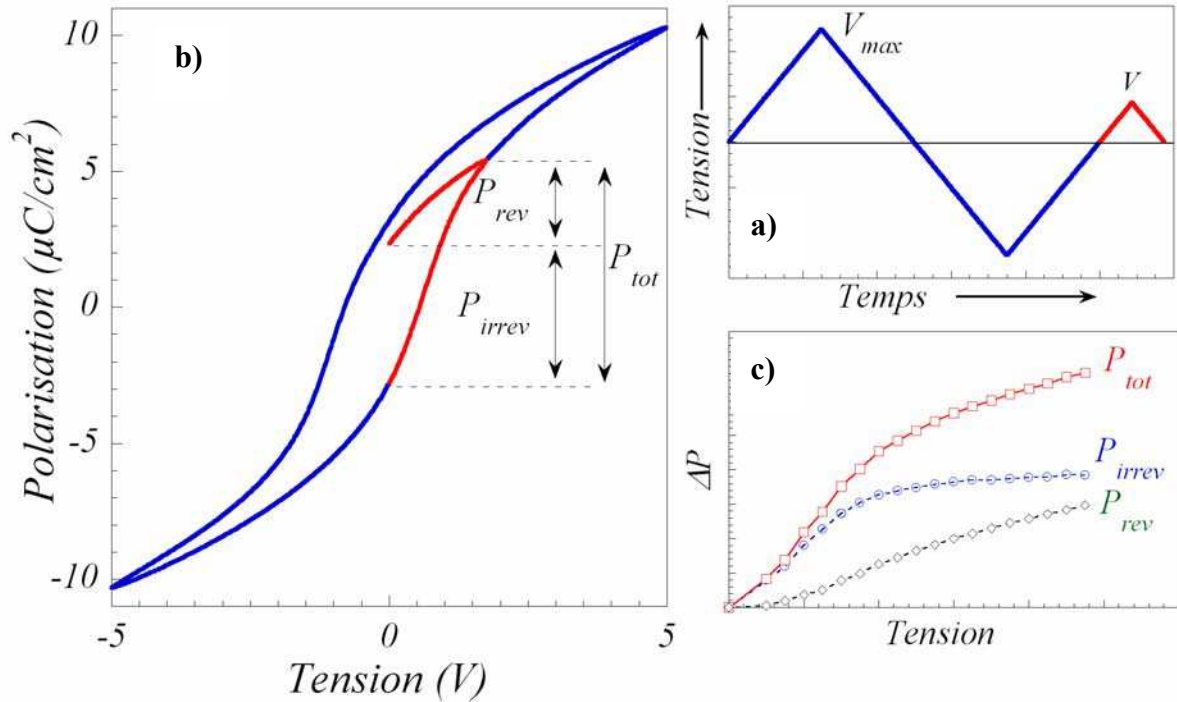


**Figure 1-14** : mesure C-V : a) principe de la mesure : une tension alternative de faible amplitude est superposée à une tension continue retraçant, par palier, le cycle d’hystérésis ; b) résultat de la mesure C-V : courbe en forme d’ailes de papillon, les deux maxima correspondant aux deux tensions coercitives ; c) contribution réversible et irréversible de la polarisation (d’après Waser, 2003).

#### - Mesure dite de “*recoil curve*” (Figure 1-15):

Dans ce cas, afin de mesurer la polarisation irréversible, l’échantillon est prépolarisé négativement ( $P_r$ ) puis placé dans un état (E, P) donné sur le cycle d’hystérésis de manière à définir  $P_{tot} = |P_r| + P$ . Le champ électrique est alors annulé et la polarisation irréversible est définie comme la somme de la polarisation mesurée à champ nul et de  $|P_r|$ . La polarisation réversible est, quant à elle, déterminée par la différence entre la polarisation totale et la polarisation irréversible. Ceci n’est évidemment valable que si aucun changement irréversible n’a lieu au moment où le champ électrique est coupé. Pour s’en assurer, il est impératif que le cycle de prépolarisation de l’échantillon soit effectué à une tension supérieure à celle utilisée pour la mesure ( $V_{max} > V$ ). D’autre part, il faut que la fréquence de la tension triangulaire initiale soit relativement faible (1 – 1000 Hz) et que, comme le montre la Figure 1-15-a, la pente de la tension appliquée pendant la mesure ne change pas.

Par cette méthode il est possible de retracer, en fonction de la tension appliquée (V) l’évolution des polarisations réversible, irréversible et totale (Figure 1-15-c).



**Figure 1-15 :** principe de mesure d’une “recoil curve” : a) forme de la tension appliquée (il n’y a pas de changement de pente sur la montée/descente en tension) ; b) principe de détermination des polarisations irréversible et réversibles ; c) évolution des polarisations réversible, irréversible et totale en fonction de la tension appliquée.

### 1.2.1.3 Paramètres perturbant la mobilité des parois de domaines

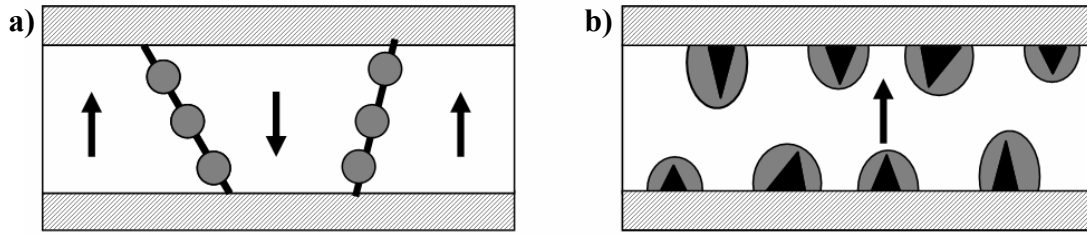
Les matériaux ferroélectriques contiennent toujours des défauts qui peuvent interagir avec les parois de domaines et modifier la polarisation au sein même d’un domaine. Ceci se manifeste sur les mesures électriques précédemment décrites. Par exemple, les cycles d’hystérésis devraient idéalement être symétriques. Cependant, les mesures montrent que, le plus souvent, les différentes polarisations (rémanente, rémanente relaxée, maximale) ainsi que les champs coercitifs ne présentent pas des valeurs absolues identiques dans leurs “configurations” positive et négative. Ces défauts proviennent des trois éléments constitutifs d’un condensateur à savoir les électrodes, le matériau ferroélectrique et les interfaces électrodes/matériau ferroélectrique (rugosité d’interface...). Les étapes d’élaboration ont, dès lors, un rôle déterminant à jouer pour minimiser les défauts et ainsi optimiser les propriétés électriques du condensateur (Achard *et al.*, 1995 ; Lee *et al.*, 1996 ; Scott, 2000 ; Johnson *et al.*, 2003 ; Kim & Song, 2003). Cependant, pour un échantillon donné, il paraît primordial de comprendre le rôle joué par les défauts sur le renversement de polarisation. Cette partie vise ainsi à expliciter différents modèles proposés dans la littérature pour comprendre les mécanismes gouvernant le renversement de polarisation et pouvant altérer les propriétés électriques du condensateur.

#### 1.2.1.3.1 Modification du processus de renversement de polarisation

Dans la section précédente, nous avons pu voir que deux grands scénarii sont envisagés pour interpréter le phénomène de “switching”, *i.e.* déplacement des parois de domaines et processus de nucléation/croissance de domaines. Les défauts présents dans le matériau ont une influence différente sur chacun de ces modes de renversement de polarisation. Dès lors, on distingue deux catégories de mécanismes de modification du caractère ferroélectrique d’un matériau : scénario de “bulk” (matériau massif) et scénario d’interface. La Figure 1-16 résume ces deux scénarii :

- Dans l’épaisseur du matériau, le renversement de polarisation s’opère, principalement, par mouvement des parois de domaines. Dans ce cas, les défauts structuraux interagissent avec les parois de domaines et les empêchent de retourner dans leur état initial après annulation du champ électrique appliquée : c’est le phénomène d’**ancrage** ou de “**pinning**”. Pour une faible concentration de défauts au niveau des parois de domaines, il est possible de renverser la polarisation grâce à l’application d’un champ électrique dans la direction opposée (phénomène de désancrage). Cependant, si la concentration de défauts au niveau des parois de domaines devient trop importante, certains domaines restent figés et ne sont plus sensibles au champ électrique appliqué. Ainsi, l’augmentation du nombre de défauts aux parois de domaines favorise le phénomène d’ancrage et modifie ainsi le caractère ferroélectrique du matériau. Différents défauts peuvent provoquer ce genre de modifications : lacunes d’oxygène, électrons, trous... (Scott *et al.*, 1991; Desu & Yoo, 1993, Al-Shareef *et al.*, 1997, Damjanovic, 1998).

- Dans un matériau ferroélectrique en couche mince, le renversement de polarisation peut aussi avoir lieu par nucléation croissance de domaines dont la polarisation spontanée est opposée à la polarisation initiale. L’énergie requise pour activer le phénomène de nucléation étant importante, seules certaines zones du matériau y sont propices (Tagantsev *et al.*, 2001). En particulier, à l’interface entre le matériau ferroélectrique et l’électrode, la forte concentration de défauts et la rugosité de l’interface créent des conditions favorables à la germination de domaines. Cependant, sous l’effet de différentes sollicitations (cyclage électrique par exemple), la migration et l’accumulation de défauts électroniques et/ou ioniques aux interfaces peut empêcher la croissance de ces germes, réduisant ainsi la capacité du matériau à switcher.



**Figure 1-16** : discrimination entre a) scénario d'ancrage des parois de domaines dans l'épaisseur du matériau et b) scénario d'interface : inhibition du processus de nucléation/croissance de domaines antiparallèles.

### 1.2.1.3.2 Présence d'une "couche passive"

Un autre phénomène peut altérer les propriétés électriques d'un matériau ferroélectrique d'un matériau. En effet, généralement, près de la surface d'un ferroélectrique, la polarisation fluctue (Kretschmer & Binder, 1979). Ce constat supporte l'hypothèse de la présence d'une "couche d'interface" à la surface du matériau (Kanzig, 1955). Cette fine couche présentant un gradient de polarisation dans son épaisseur se comporte comme un diélectrique inséré entre une électrode et un ferroélectrique idéal (Benedetto *et al.*, 1994 ; Tagantsev *et al.*, 1995 ; Tagantsev & Stolichnov, 1999). D'après Tagantsev *et al.* (Tagantsev *et al.*, 2001), la présence de cette couche passive peut avoir deux origines :

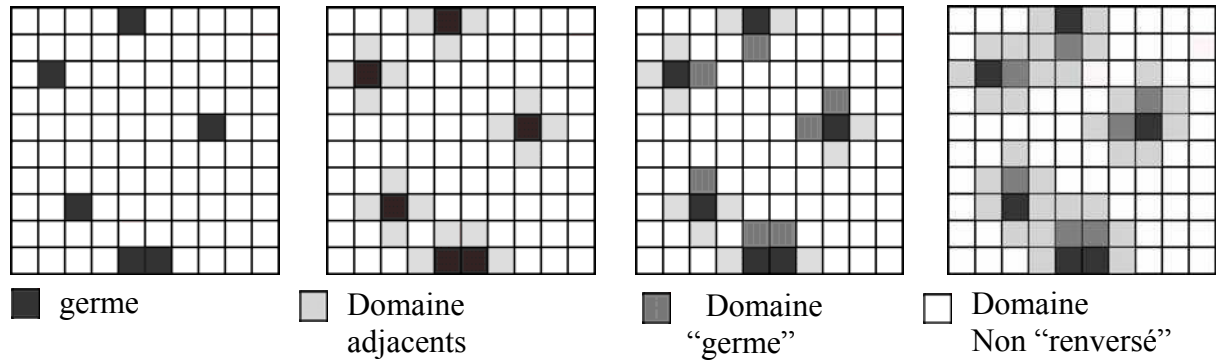
- (i) Dans le premier cas, la nucléation, au niveau des interfaces, de domaines de polarisation antiparallèle entraîne l'apparition d'un champ électrique local. Ce dernier favorise l'injection de charges des électrodes vers le matériau qui vont altérer localement le caractère ferroélectrique de la couche (Tagantsev & Stolichnov, 1999).
- (ii) L'autre origine possible est la présence d'une phase cristallographique différente entre l'électrode et le ferroélectrique.

Dans tous les cas, la variation d'épaisseur de cette couche altère les propriétés électriques du matériau par l'apparition, au sein de cette couche, d'un champ électrique qui conduit à l'écrantage de la polarisation (Tagantsev & Stolichnov, 1999).

### 1.2.1.3.3 Champ local

Dans une approche plus globale, Shur *et al.* (Shur *et al.*, 2003) ont proposé un modèle de nucléation/croissance visant à interpréter les courants de switching (cf. section 1.2.1.2.1). Dans ce cas, la tension triangulaire appliquée pour faire switcher le matériau est vue comme une succession de paliers très rapides. D'autre part, le matériau ferroélectrique est divisé en

un quadrillage représentatif de l'arrangement en domaines. Comme le montre la Figure 1-17, le processus de nucléation/croissance est décomposé en trois grandes étapes. Il y a d'abord nucléation de **germes** dans le matériau, puis croissance par les domaines adjacents. Certains de ces domaines deviennent ensuite eux même des germes de croissance qui assurent le switching du matériau de proche en proche. Il est important de noter que la fraction de domaines non renversés permet d'interpréter l'évolution des propriétés électriques.



**Figure 1-17** : Processus de nucléation/croissance proposé par Shur *et al.* (Shur *et al.*, 2003c).

La probabilité de nucléation dépend de la valeur locale du champ électrique. En effet, l'originalité de cette approche tient au fait que si on considère des régions de volumes proches de celui occupé par un germe, le champ électrique peut, pour différentes raisons (rugosité d'interface, défauts locaux...), fluctuer dans de grandes proportions d'une région à l'autre.

Afin de valider cette approche combinée de **champs électriques locaux** et de processus de nucléation/croissance, il convient de définir des champs électriques "seuil" pour la nucléation ( $E_{th\ n}$ ) et pour la croissance ( $E_{th\ gr}$ ) des domaines (tels que  $E_{th\ n} > E_{th\ gr}$ ). Dans le cas où le champ électrique local est supérieur à ces seuils, il peut y avoir nucléation puis croissance de domaines et donc renversement de polarisation.

Le champ électrique local ( $E_{loc}$ ) est déterminé par la somme de trois champs (Shur, 1998):

- (i) Le champ électrique appliqué ( $E_{ext}$ ) sur lequel s'aligne le vecteur polarisation.
- (ii) Le champ de dépolarisation ( $E_{dep}$ ) opposé au précédent. Il est dû à l'inhomogénéité locale de polarisation, à la surface de l'échantillon et au niveau des parois de domaines.
- (iii) Le champ d'écrantage ("screening"). Ce dernier est lui-même la somme de deux champs : l'un produit par l'accumulation de charges aux électrodes



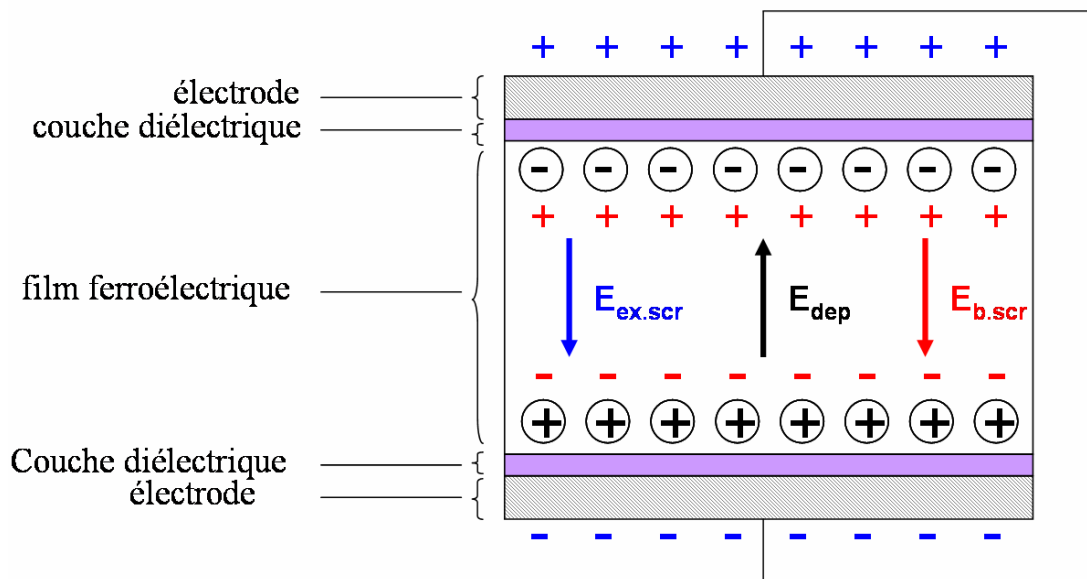
( $E_{ex.scr}$ ) ; l'autre causé par les charges (charges d'espace, dipôles) accumulées dans l'épaisseur de la couche ("**bulk screening**" :  $E_{b.scr}$ ) (Figure 1-18).

$$\vec{E}_{loc} = \vec{E}_{ext} + \vec{E}_{dep} + \vec{E}_{ext.scr} + \vec{E}_{b.scr}$$

Il est important de mentionner que cette approche prend en compte la présence de couches passives, ne présentant pas de polarisation spontanée, aux interfaces (cf. paragraphe précédent). La présence de telles couches a pour conséquence de séparer les charges de dépolarisation et d'écrantage externe. Ceci implique que le champ de dépolarisation ne peut être entièrement compensé par les charges d'écrantage externes. Ainsi, sous l'application d'un champ électrique externe, un champ de dépolarisation résiduel ( $E_{dr}$ ), antiparallèle à la polarisation, est présent dans le matériau tel que :

$$\vec{E}_{loc} = \vec{E}_{ext} + \vec{E}_{dr} + \vec{E}_{b.scr}$$

Le phénomène de "bulk screening" est, dès lors, le seul à pouvoir compenser le champ de dépolarisation résiduel (cf. section précédente). Cependant, ce phénomène répond à une cinétique beaucoup plus lente que celle du switching. De ce fait, il peut engendrer plusieurs effets comme le backswitching des domaines après annulation du champ électrique externe, ou l'apparition d'un champ constant ("bias") dans le cycle d'hystérésis ou encore l'apparition d'instabilités dans les caractéristiques de switching. On peut donc constater que dans ce modèle, c'est principalement la cinétique d'écrantage dans le matériau massif qui détermine le mouvement des parois de domaines et donc la réponse électrique du condensateur ferroélectrique.



**Figure 1-18** : modèle d'écrantage de la polarisation dans l'épaisseur de la couche mince ferroélectrique.

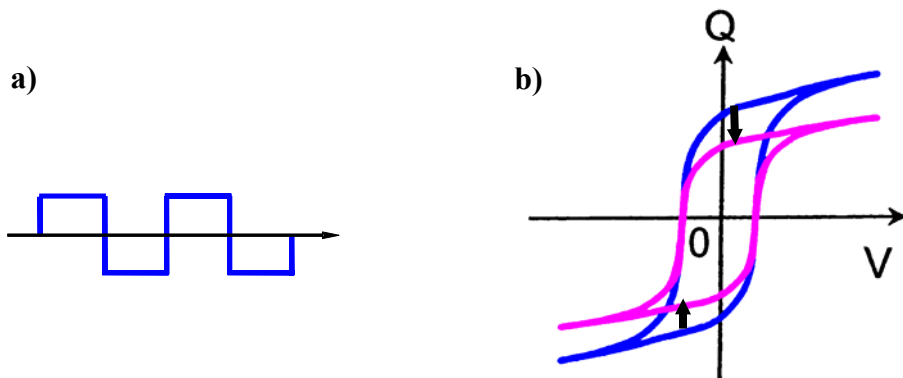
## 1.2.2 Mécanismes de défaillance

En réponse à différentes sollicitations externes telles que le cyclage, l'application d'une tension continue, ou même la simple influence du temps, les propriétés électriques d'un condensateur ferroélectrique évoluent en fonction du type de matériau le constituant. Trois grands modes de défaillance sont associés à la technologie FeRAM (Kington & Streiffer, 1999 ; Scott, 2000 ; Waser, 2003) : la *fatigue*, l'*imprint* et la *rétenion*. Les prochains paragraphes présentent succinctement ces différents modes de défaillance et décrivent les phénomènes physiques qui en sont à l'origine.

### 1.2.2.1 Fatigue

#### 1.2.2.1.1 Quelle est la manifestation de la fatigue ?

La fatigue (correspondant à l'*endurance* dans les dispositifs) est définie comme la réduction de polarisation de switching en réponse au cyclage électrique (Figure 1-19). Ce mode de défaillance est très dommageable dans les mémoires car il pose un problème de lecture de l'information. En effet, si la diminution de polarisation devient trop importante, il est impossible de distinguer les courants de switching ( $j_1$ ) et de non switching ( $j_0$ ) décrits dans la partie 1.1.2.3. Ainsi, des erreurs de lecture apparaissent et altèrent la fiabilité de la mémoire. Typiquement, dans les mémoires FeRAM, le nombre de cycle d'écriture/lecture supporté par le condensateur ferroélectrique sans perte significative de polarisation devrait être de  $10^{15}$  cycles. Cette caractéristique varie beaucoup d'un matériau à l'autre. Par exemple, les matériaux PZT présentent une moins bonne résistance intrinsèque à la fatigue que SBT (Paz de Araujo *et al.*, 1995 ; Park *et al.*, 1999b) ou BLT (Park *et al.*, 1999a). Cependant, des optimisations dans les étapes d'élaboration peuvent permettre de pallier en partie ce problème (Kim & Song, 2003).



**Figure 1-19 :** Effet de a) la fatigue électrique (cyclage carré d'amplitude et de fréquence variables) sur b) la forme du cycle d'hystérésis ( $Q,V$ ) (en bleu : état initial ; en rose : après cyclage).

#### 1.2.2.1.2 Modèles physiques à l'origine de la fatigue

Généralement, la diminution de polarisation provoquée par le cyclage électrique est associée à d'autres phénomènes comme le basculement ou "tilt" du cycle d'hystérésis (changement de pente au champ coercitif) et une diminution des courants de switching. D'autre part, le plus souvent, il n'y a pas, à fort champ électrique, de variation significative de la pente du cycle (pas de variation de la polarisation réversible). Aujourd'hui, le phénomène est encore mal compris mais toutes ces observations ont permis de proposer des modèles physiques permettant de mieux appréhender le problème. Ceux-ci sont basés sur les théories de switching présentées dans le paragraphe 1.2.1.2 et sont explicités plus en détail dans l'article de Tagantsev *et al.* (Tagantsev *et al.*, 2001).

##### - Ancrage des parois de domaines

Comme cela a déjà été présenté dans la section précédente, le phénomène d'ancrage des parois de domaines peut modifier les caractéristiques de switching d'un matériau en réduisant le nombre de domaines susceptibles de switcher sous l'effet du champ électrique appliqué. Il est communément admis que ce phénomène peut apparaître lors du cyclage électrique. En effet, dans certaines conditions, le cyclage peut favoriser la ségrégation de défauts aux parois de domaine. Deux types de défauts majeurs sont mis en jeu dans ces phénomènes : les lacunes d'oxygène dont l'influence est le plus souvent discutée pour les PZT (Duiker *et al.*, 1990 ; Scott *et al.*, 1991) et les charges électroniques (Al-shareef *et al.*, 1996b ; Al-shareef *et al.*, 1997). Le premier scénario est supporté par le fait que les PZT, peu résistants à la fatigue quand ils sont déposés sur des électrodes métalliques, présentent une très bonne endurance quand ils sont déposés sur des électrodes oxydes conductrices, l'électrode jouant, dans ce cas, le rôle de "réservoir" d'oxygène. Dans le second cas, les parois de domaines, présentant une discontinuité de polarisation, attirent les charges électroniques libres afin de diminuer l'énergie des parois de domaines. Le phénomène de fatigue peut ainsi être interprété comme la compétition entre le "pinning" des parois de domaines du au piégeage des porteurs de charges et le "dépinning" assisté par le cyclage électrique (Al-shareef *et al.*, 1996b ; Dimos *et al.*, 1996 ; Zhang *et al.*, 2001).

##### - Inhibition du processus de nucléation/croissance aux interfaces

Le cyclage peut aussi entraîner une perte de polarisation en inhibant le processus de nucléation/croissance de domaines aux interfaces entre le matériau ferroélectrique et les électrodes (cf partie 1.2.1.3.1) (Colla *et al.*, 1997 ; Colla *et al.*, 1998 ; Colla *et al.*, 2003).

L'application d'un champ électrique assez fort peut toutefois renverser (annuler) ce phénomène. Colla *et al.* (Colla *et al.*, 1998) ont proposé une méthode simple pour distinguer le phénomène d'inhibition du processus de nucléation/croissance de domaines aux interfaces de celui d'ancrage des parois de domaine. En effet, comme nous l'avons vu dans la partie 1.2.1.2.2, la mesure C-V permet de faire vibrer les parois de domaines ferroélectriques par l'application d'une tension alternative de faible amplitude. Ainsi, cette mesure permet d'estimer qualitativement la proportion de domaines présents à chaque palier de tension. Avant fatigue, un matériau ferroélectrique (PZT orienté (111) par exemple) est supposé être quasi-monodomaine à fort champ électrique appliqué. Dans le cas où le phénomène d'inhibition du processus de nucléation/croissance est mis en jeu pendant le cyclage, la capacité à fort champ reste constante quel que soit le nombre de cycles appliqués (*i.e.* même permittivité diélectrique). Ceci implique que les matériaux ainsi fatigués présentent des domaines larges (peu de parois de domaines) (Colla *et al.*, 1997 ; Colla *et al.*, 1998). En revanche, dans le cas où la fatigue est dominée par un processus d'ancrage des parois de domaines, la densité de parois reste élevée à fort champ électrique. Ces parois ancrées ne participent plus au processus de switching mais contribuent encore (par recourbement et vibration) à la réponse capacitive. Ainsi, dans le cas où ce phénomène est mis en jeu, la fatigue s'accompagne d'une augmentation de la capacité à fort champ électrique.

- Formation d'une couche passive

Le fait d'appliquer aux bornes du matériau ferroélectrique une tension alternative peut conduire à la formation et à la croissance d'une couche passive aux interfaces avec les électrodes. Comme nous l'avons vu dans la partie 1.2.1.3.2, la présence de cette couche modifie le caractère ferroélectrique du matériau en diminuant la polarisation. D'autre part, d'après les modèles de Tagantsev *et al.* (Tagantsev *et al.*, 1995) et Robels *et al.* (Robels *et al.*, 1995), ce mécanisme doit être accompagné d'un "tilt" du cycle d'hystérésis sans toutefois modifier le champ coercitif.

- Imprint local

Nous avons discuté, dans le paragraphe 1.2.1.3.3 le modèle de Shur *et al.* visant à interpréter les modifications du caractère ferroélectrique d'un matériau. Cette approche, basée sur le rôle de l'effet de "bulk screening", a été proposée pour expliquer les modifications des courants de switching en réponse au cyclage (Shur *et al.*, 2001). Le point clé de ce scénario réside dans le fait que des charges d'écrantage présentes dans l'épaisseur du matériau peuvent y être

bloquées. Ceci entraîne, localement, des variations du champ électrique rendant impossible, le renversement de la polarisation (cf. modèle de nucléation/croissance présenté dans la section 1.2.1.3.3). Il y a donc, localement, dans l'épaisseur du matériau, formation de domaines "gelés" par l'effet d'écrantage. Chacun de ces domaines présente une polarisation propre, ce qui induit, toujours à l'échelle locale, l'apparition d'états privilégiés en domaines. Globalement, le matériau est donc formé d'une somme de zones gelées présentant des champs électriques (ou bias) différents. Ce phénomène est encore appelé "imprint" local de la polarisation. La notion d'imprint sera traitée plus en détail dans la section 1.2.2.2.

Pour résumer, tous les mécanismes discutés précédemment mettent en évidence des variations de la densité de défauts. Pour les mécanismes d'inhibition du processus de nucléation/croissance et de couche passive, la fatigue est associée à une augmentation de la concentration de défauts aux interfaces. En revanche, dans le cas de l'ancrage des parois de domaines et de l'imprint local, il y a ségrégation des défauts dans l'épaisseur du matériau et aux parois de domaines. D'après Tagantsev *et al.* (Tagantsev *et al.*, 2001), il existe deux manières de provoquer ces variations de défauts : la redistribution de défauts pré-existant (lacunes d'oxygène par exemple) dans le matériau et la création de nouveaux défauts due à l'injection d'électrons à partir des électrodes (cf. section 1.2.1.3.2). Néanmoins, parmi les mécanismes de fatigue cités précédemment, aucun ne permet d'expliquer, simultanément, toutes les manifestations électriques associées à la fatigue. En effet, les phénomènes mis en jeu dans la fatigue sont très variés et différent d'un matériau et d'une composition à l'autre. Ainsi, la compréhension actuelle du phénomène de fatigue ne permet pas d'en identifier une cause unique mais plutôt de l'attribuer à une somme de contributions. Toutefois, il faut noter que la discussion précédente ne prend pas en compte d'éventuelles modifications structurales au sein du matériau en réponse au cyclage. Cette possible relation entre la modification de polarisation et les changements structuraux, sera développée en détail dans les chapitres suivants et constitue une part importante du travail présenté dans ce mémoire.

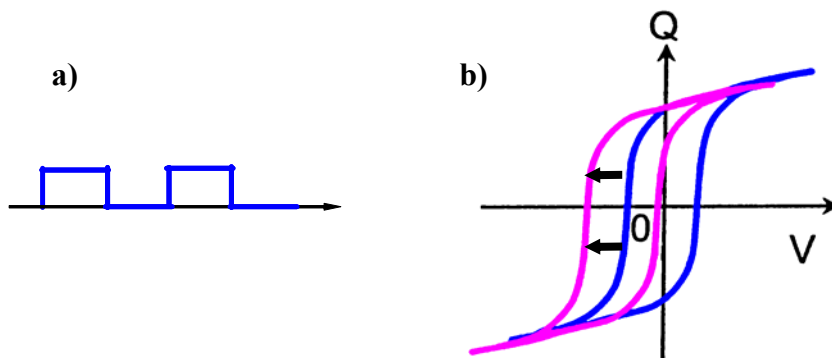
### 1.2.2.2 Imprint

#### 1.2.2.2.1 Comment se manifeste le phénomène d'imprint ?

Le phénomène d'imprint caractérise la tendance d'un matériau ferroélectrique à favoriser, sous certaines conditions, un état de **polarisation préférentiel**. En effet, comme le montre la Figure 1-20, l'application d'une tension positive (continue ou pulsée) conduit à favoriser l'état de polarisation rémanent positif et induit un déplacement du cycle d'hystérésis vers les tensions négatives. Le phénomène est strictement opposé dans le cas où la tension appliquée est négative. Toutefois, il faut noter que les conditions d'élaboration d'un matériau peuvent être à l'origine du phénomène d'imprint sans application d'un champ électrique externe (cf. section suivante).

Dans les mémoires, l'apparition de ce phénomène entraîne deux types de défaillance (Grossman *et al.*, 2000a ; Waser, 2003) :

- (i) Le déplacement global du cycle d'hystérésis induit une dissymétrie dans la réponse électrique du matériau, la valeur absolue de l'un des champs coercitifs étant considérablement augmentée ( $E_c$  dans la Figure 1-20). Si la tension utilisée pour l'écriture de l'information n'est pas assez importante, *i.e.* ne dépasse pas la valeur de cette nouvelle tension coercitive, il est impossible d'écrire une donnée : c'est la **défaillance en écriture**.
- (ii) Le déplacement latéral du cycle d'hystérésis donne également lieu à une diminution drastique de l'une des deux polarisations rémanentes ( $P_r$  dans la Figure 1-20). Ceci entraîne une diminution de l'écart entre les polarisations de switching et de non-switching du matériau. Il devient donc rapidement impossible de discriminer les deux états de polarisations et donc de lire la donnée inscrite : c'est la **défaillance en lecture**.



**Figure 1-20** : effet de l'imprint sur le cycle d'hystérésis : a) tension appliquée (pulsée ou continue) ; b) évolution du cycle d'hystérésis  $Q(V)$  (en bleu avant imprint ; en rouge : après imprint).

#### 1.2.2.2.2 Modèles physiques à l'origine de l'imprint

Dans la littérature, trois types de modèles sont proposés pour expliquer le phénomène d'imprint. Une discussion globale de ces modèles est proposée dans l'article de Grossman *et al.* (Grossman *et al.*, 2002) et dans l'ouvrage de R. Waser (Waser, 2003).

- Alignement de dipôle ("defect dipoles")

Ce modèle a été proposé pour expliquer la formation spontanée (provoquée par les conditions d'élaboration) d'un champ électrique interne (imprint) dans des céramiques ferroélectriques dopées par des cations de valence inférieure à celle des cations constitutifs du matériau ferroélectrique (Arlt & Neuman, 1988 ; Lohkämper *et al.*, 1990). L'interprétation de ce phénomène est basée sur le respect de l'électroneutralité. En effet, le dopage par des cations de valence inférieure impose la formation de lacunes chargées positivement. Il est communément admis que ces défauts sont des lacunes d'oxygène qui constituent les seules espèces ioniques mobiles pour les températures de synthèse auxquelles le champ interne est observé. Les dipôles permanents (lacunes d'oxygènes/ions accepteurs) ainsi créés peuvent être alignés dans le sens de la polarisation spontanée du matériau ferroélectrique. Dans les matériaux polarisés, cet alignement des dipôles stabilise l'état de polarisation macroscopique en induisant un champ électrique interne (bias) qui se manifeste par un déplacement du cycle d'hystérésis. De plus, ce modèle permet d'interpréter le fait que l'imprint est accéléré par la température grâce à l'activation thermique de la mobilité des lacunes d'oxygène.

En revanche, il faut noter que le dopage par des cations de valence supérieure à celle des cations constitutifs du matériau ferroélectrique, conduit à l'apparition de lacunes cationiques qui forment des dipôles immobiles. Ceci a plutôt tendance à réduire la concentration des dipôles mobiles et donc à réduire le phénomène d'imprint (Grossman *et al.*, 2002).

- Ecrantage dans l'épaisseur du matériau

Certains résultats expérimentaux suggèrent que l'alignement de dipôles n'est pas le processus dominant pour expliquer l'imprint dans les films minces. En effet, certains auteurs ont montré que l'illumination d'un condensateur ferroélectrique par un rayonnement ultra-violet augmente considérablement le phénomène d'imprint (Warren *et al.*, 1995 ; Al-Shareef *et al.*, 1996a). Les lacunes d'oxygène n'étant pas ou peu influencées par l'irradiation, ceci fait des espèces électroniques (électrons, trous) les principaux acteurs du scénario d'imprint.

Ces résultats expérimentaux ont été interprétés dans le cadre du "bulk screening effect" (cf. section 1.2.1.3.3). Dans cette approche, le champ de dépolarisation résiduel, imposé par la

présence d'une couche non ferroélectrique entre l'électrode et le film ferroélectrique, est responsable de la séparation des charges d'écrantage externes et des charges de polarisation. L'illumination augmentant la densité de charges libres, le phénomène de piégeage près de l'interface électrode/film mince (le mécanisme de blocage est encore mal compris) est favorisé et provoque, par la même, l'écrantage de la polarisation interne. La cinétique de dépiégeage des charges étant beaucoup plus lente que celle du switching, ces charges restent bloquées après le renversement de la polarisation ce qui entraîne la formation d'un champ électrique interne (bias) et, par voie de conséquence, un déplacement du cycle d'hystérésis.

- Ecrantage aux interfaces

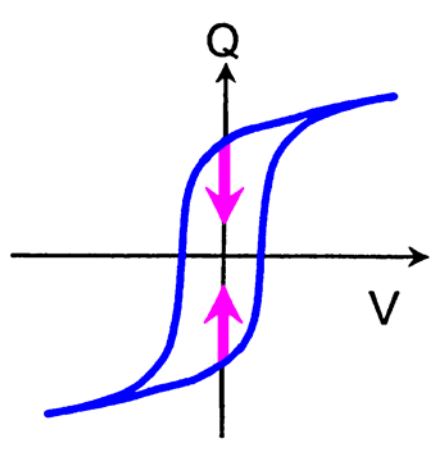
Une autre approche, voisine de la précédente, a récemment été proposée par Grossman *et al.* (Grossman *et al.*, 2002). Dans ce modèle, la différence de comportement électrique entre la couche d'interface et le cœur du matériau entraîne la formation d'un champ électrique, dans la couche de surface, pointant dans la direction de polarisation. C'est ce champ électrique d'interface et non pas le champ de dépolarisation résiduel, qui serait responsable de la séparation des charges dans la couche passive et donc de l'imprint. L'application d'un champ électrique externe dans le sens de la polarisation renforce l'imprint par augmentation de ce champ interne.

Il est à noter que, dans le cas où des espèces électroniques sont responsables de l'imprint, celui-ci peut être amoindri par l'application aux bornes du condensateur ferroélectrique d'un champ électrique alternatif d'amplitude suffisante. C'est le phénomène de "*rajeunissement*" ou de "*réjuvénation*".

### 1.2.2.3 Rétention

La rétention d'un matériau ferroélectrique est son aptitude à conserver un état de polarisation donné dans le temps. En effet, sous le seul effet du temps, les polarisations rémanentes ont tendance à se rapprocher l'une de l'autre (Figure 1-21). Comme pour la fatigue, ce mode de défaillance, peut aboutir, à terme, à une mauvaise lecture de l'information stockée dans la cellule mémoire FeRAM. En terme de spécifications technologiques, une mémoire FeRAM doit être capable de conserver une information inscrite pendant dix ans à 85°C.





**Figure 1-21** : effet de la rétention (vieillissement) sur le cycle d'hystérésis.

Les modèles physiques proposés pour expliquer ce phénomène ne diffèrent pas de ceux envisagés dans les deux autres modes de défaillance. En effet, le temps peut avoir un effet sur l'ancrage des parois de domaines et sur la migration de défauts aux interfaces entraînant une inhibition de la nucléation/croissance de domaines. D'autre part, la formation d'une couche passive et le principe d'écrantage dans l'épaisseur du matériau peuvent aussi être mis en jeu. Comme nous l'avons déjà mentionné dans la partie 1.2.1.3.3 ce dernier est l'une des causes responsable du "backswitching" des domaines. Ce phénomène de relaxation relativement rapide peut être vu comme la première manifestation de l'effet du temps sur la polarisation. Toutefois, les cinétiques dans les deux cas sont très différentes. Il faut aussi noter que ce phénomène de vieillissement est le plus souvent réversible à condition d'appliquer un cyclage d'amplitude suffisante.

### 1.3 Une approche "bottom-up"

#### Hypothèse de travail & problématique

Cette brève introduction a mis en évidence les potentialités et les limitations de la technologie FeRAM. Compte tenu de la maîtrise des technologies CMOS actuelles ( $> 0,18 \mu\text{m}$ ), on peut considérer que la fiabilité d'une mémoire FeRAM est principalement limitée par la dégradation du condensateur ferroélectrique intégré. Dans ce contexte, le travail de thèse a été axé sur l'identification et la compréhension des mécanismes physiques à l'origine des modes de défaillance de la technologie FeRAM.

## **Motivations & objectifs**

Les paragraphes précédents ont montré que, malgré la proposition de nombreux modèles théoriques, l'origine physique de la dégradation du comportement électrique des condensateurs (en fatigue et en imprint en particulier) est encore mal comprise. Le travail de thèse s'est appuyé sur l'association de caractérisations électriques et physiques afin d'apporter une contribution supplémentaire à la compréhension des mécanismes physiques responsables de la dégradation des propriétés électriques. Les objectifs peuvent être déclinés en quatre points majeurs :

- (i) Identifier et comprendre des modifications du comportement électrique du condensateur ferroélectrique sous sollicitations externes (stressés électriques et irradiation) ;
- (ii) Etablir des corrélations claires entre la dégradation des propriétés électriques (fatigue en particulier) et les modifications microstructurales au sein des condensateurs ;
- (iii) Evaluer et caractériser l'impact des étapes technologiques et de l'architecture (2D ou 3D) sur la fiabilité du condensateur intégré ;
- (iv) Qualifier une technologie déjà commercialisée.

## **Une approche transversale...**

La caractérisation des modes de défaillance de la technologie FeRAM s'inscrit dans une approche "transversale" allant du condensateur élémentaire au composant en passant par les structures de tests.

- (i) Dans un premier temps, des études sur des condensateurs élémentaires (électrode/ferroélectrique/électrode) ont été menées afin de répondre aux deux premiers objectifs mentionnés précédemment.
- (ii) L'impact des étapes technologiques sur la fiabilité des condensateurs intégrés a ensuite été étudié sur des structures de tests comportant un ou plusieurs condensateurs et présentant des géométries 2D ou 3D.
- (iii) Enfin, sur la base de toutes ces études, les modes de défaillance associées à la mémoire ont été discutés en rapport avec le cahier des charges de la technologie FeRAM.

## **Echantillons et études effectuées**

Le Tableau 1-5 résume l'ensemble des études présentées dans ce mémoire. Celles-ci sont divisées en trois grandes catégories :

- (i) Les analyses électriques (AE) regroupent les caractérisations “standards” de cycles d'hystérésis dynamiques, PUND, caractéristiques C-V et des tests de fatigue et d'imprint. Ces analyses ont été menées à l'aide des dispositifs Aixacct TFAAnalyser 2000 et HP4275A.
- (ii) Les analyses microstructurales (AM) ont, quant à elles, été menées par diffraction de rayons X sur source synchrotron et par microscopie électronique. Les expériences de diffraction ont été effectuées sur les lignes D2AM et ID18F à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facilities – Grenoble) et sur la ligne DW22 au LURE (Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique – Orsay).
- (iii) Il est apparu, lors des expériences de diffraction, un très fort impact du faisceau de rayons X sur les propriétés électriques des condensateurs. Ces analyses électriques sous irradiation X (AEI) ont été effectuées au LURE et à l'ESRF en utilisant un dispositif expérimental permettant de suivre à la fois l'évolution des propriétés électriques et microstructurales.

Ce mémoire est divisé en trois grandes parties allant du condensateur élémentaire vers le composant (Tableau 1-5):

- (i) En premier lieu, les études électriques, microstructurales et radiatives des condensateurs élémentaires ont été menées sur des condensateurs à base de SBT et de PZT :
  - 1) Les analyses sur les condensateurs élémentaires Pt/SBT/Pt ont été effectuées en partenariat étroit avec le groupe de D.J. Wouters à l'IMEC (Interuniversity Micro-Electronic Center – Louvain – Belgique).
  - 2) En collaboration avec le groupe de V. Ya. Shur de l'USU (Ural State University – Russie), des caractérisations ont été menées sur deux types de condensateurs Pt/PZT/Pt de compositions distinctes.

Il faut noter, toutefois, que contrairement aux condensateurs Pt/SBT/Pt, les condensateurs Pt/PZT/Pt n'ont pas vocation à être intégrés dans l'architecture d'une mémoire.

- (ii) La seconde partie de ce mémoire est consacrée à l'étude de réseaux de condensateurs Pt/SBT/Pt présentant des géométries 2D et 3D. Cette étude menée encore une fois en collaboration avec l'IMEC s'inscrit dans le cadre plus large du projet européen FLEUR (Ferroelectric for EUROpe). Les études menées ont eu pour objectif principal de comprendre le comportement électrique original associé à la géométrie 3D.
- (iii) Enfin, dans le cadre d'une collaboration plus récente (2003) avec Fujitsu, une démarche de qualification d'une technologie 0,35  $\mu\text{m}$  a été développée dans la dernière partie de ce mémoire. Cette démarche va, encore une fois, du condensateur élémentaire au composant. Elle a été l'occasion d'estimer la fiabilité électrique de la technologie à partir de la comparaison de structures de tests (condensateurs élémentaires, condensateurs uniques intégrés et réseaux de condensateurs intégrés) mais aussi de caractériser la structure 2T/2C des points mémoires à l'aide de techniques non destructive de microdiffraction et microfluorescence X.

Détails des études			2002				2003				2004			
Provenance	Echantillons	Analyses	Q1	Q2	Q3	Q4	Q1	Q2	Q3	Q4	Q1	Q2	Q3	Q4
<b>USU (PZT)</b>	Condensateurs élémentaires	AE												
		AM												
		AEI												
<b>IMEC (SBT)</b>	Condensateurs élémentaires	AE												
		AM												
		AEI												
	Réseaux de condensateurs intégrés 2D & 3D	AE												
		AM												
		AEI												
<b>FUJITSU (PZT)</b>	Condensateurs élémentaires	AE												
		AM												
		AEI												
	Condensateurs élémentaires intégrés	AE												
		AM												
		AEI												
	Réseaux de condensateurs intégrés 2D	AE												
		AM												
		AEI												
	Produit FeRAM	AE												
		AM												
		AEI												

AE : Analyses Electriques

AM : Analyses Microstructurales (diffraction X, fluorescence X, analyses MET...)

AEI : Analyses Electriques sous Irradiation X

Chapitre 2

Chapitre 3

Chapitre 4

**Tableau 1-5 :** résumé des différentes analyses électriques et physiques présentées dans ce mémoires. Ces études ont été effectuées dans le cadre de diverses collaborations.

## 2. Chapitre 2

### Etudes “amont” sur condensateurs ferroélectriques élémentaires : comportement électrique et microstructural

#### Sommaire

---

<b>2.1</b>	<b>Condensateurs élémentaires à base de SBT .....</b>	<b>41</b>
2.1.1	Nature des échantillons .....	42
2.1.2	Réponse électrique sous différentes sollicitations .....	46
2.1.3	Relation entre les propriétés électrique et microstructurale .....	59
2.1.4	Influence de l’irradiation X sur la structure en domaines.....	64
2.1.5	Bilan de l’étude des films minces de SBT.....	81
<b>2.2</b>	<b>Condensateurs élémentaires à base de PZT .....</b>	<b>82</b>
2.2.1	Nature des échantillons .....	83
2.2.2	Relation entre la fatigue électrique et les modifications microstructurales .....	88
2.2.3	Impact de l’irradiation X.....	106
2.2.4	Bilan des études sur les condensateurs de PZT .....	113
<b>2.3</b>	<b>Synthèse du chapitre.....</b>	<b>115</b>

---

Le chapitre d’introduction a permis d’exposer le fonctionnement des mémoires ferroélectriques FeRAM et de comprendre les limitations associées à cette technologie. Avant d’aborder les problèmes liés à l’intégration de condensateurs ferroélectriques dans l’architecture silicium submicronique, il apparaît nécessaire de développer une approche d’identification et de compréhension des modes de défaillance de structures élémentaires, *i.e.* non intégrées. Ce chapitre est ainsi consacré à des études “amont” sur des condensateurs élémentaires (Pt/ferroélectrique/Pt) à base de SBT ou de PZT. Le but premier de ce chapitre est de corréler le comportement électrique aux propriétés microstructurales du matériau ferroélectrique en couche mince et pris en sandwich entre deux électrodes de platine. D’autre part, au cours des expériences de diffraction de rayons X, il est apparu un très fort impact du faisceau sur le comportement électrique des condensateurs élémentaires. Ainsi, une étude préliminaire de la réponse électrique sous sollicitations électriques et radiatives a été menée.

#### 2.1 Condensateurs élémentaires à base de SBT

Dans le cadre du projet européen FLEUR, une collaboration avec le groupe ferroélectrique de l’IMEC (Interuniversity MicroElectronic Center) dirigé par D.J. Wouters a été initiée en octobre 2002. L’objectif était de compléter les études électriques effectuées à l’IMEC sur des

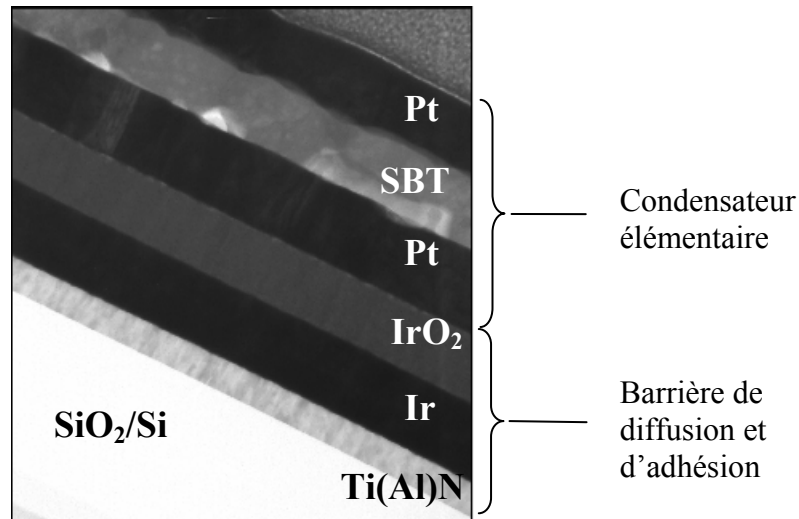
condensateurs Pt/SBT/Pt par des investigations microstructurales et électriques ciblées principalement sur la fiabilité et les mécanismes de défaillance de condensateurs ferroélectriques. Dans ce contexte, les études électriques (cycles d’hystérésis, fatigue, imprint...) menées au L2MP ont été associées à des analyses par microscopies électroniques (balayage et transmission) (L2MP et CP2M-Marseille) et par diffraction de rayons X à haute résolution sur source synchrotron. De plus, suite à l’observation d’un changement de comportement électrique après des expériences de diffraction des rayons X, l’influence de l’irradiation sur les propriétés électriques du condensateur a été étudiée.

### 2.1.1 Nature des échantillons

#### 2.1.1.1 Etapes de fabrication des condensateurs

La Figure 2-1 présente une section transverse obtenue par microscopie électronique à transmission, suite à une découpe par “Focused Ion Beam” (FIB), d’un condensateur élémentaire (“short loop”) à base de  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ . L’empilement complet est constitué de six couches déposées sur un substrat de silicium monocristallin (“wafer”) recouvert d’une couche d’oxyde thermique amorphe de  $\text{SiO}_2$  (Johnson *et al.*, 2003). Au-dessus de la couche de  $\text{SiO}_2$  est déposée par pulvérisation cathodique (sputtering) une couche de  $\text{Ti(Al)N}$ . Cette dernière sert, à la fois, de barrière de diffusion et de couche d’adhésion pour la barrière d’oxygène  $\text{IrO}_2/\text{Ir}$ . En effet, ces structures élémentaires constituent les briques de base des futures cellules mémoires dans lesquelles le contact entre le transistor et l’électrode inférieure du condensateur ferroélectrique est assuré par un contact (“plug”) de tungstène. Ce dernier s’oxydant facilement, il est primordial de prévenir toute diffusion, à travers les électrodes, d’atomes d’oxygène provenant de l’oxyde ferroélectrique. La couche d’oxyde d’iridium fait office de barrière d’oxygène alors que la couche d’iridium empêche la réduction de l’oxyde  $\text{IrO}_2$  par le tungstène (Waser, 2003). Au-dessus de ces barrières de diffusion, on trouve la structure élémentaire d’un condensateur ferroélectrique à savoir électrode supérieure/ferroélectrique/électrode inférieure ( $\text{Pt/SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9/\text{Pt}$ ). L’électrode inférieure de platine est déposée par pulvérisation cathodique sur toute la surface du wafer de silicium (8 pouces) et présente une texture forte dans la direction [111]. L’oxyde SBT est, quant à lui, déposé par MOCVD (“Metal Organic Chemical Vapor Deposition”) assurant l’obtention d’un dépôt homogène en composition et en épaisseur sur toute la surface du wafer. Ce dépôt en phase vapeur, effectué à des températures comprises entre 400 et 440°C, est suivi d’un recuit à 700°C pendant 60 minutes afin de cristalliser la couche “active” de SBT (Johnson *et*

*al.*, 2003). La couche de SBT ainsi élaborée présente une épaisseur comprise entre 100 et 120 nm. Le dépôt de l'électrode supérieure de platine est ensuite assuré par pulvérisation cathodique à travers un masque permettant d'obtenir un motif de condensateurs de différentes tailles (de 0,85 à 0,02 mm<sup>2</sup>). Enfin, le recuit de l'électrode est effectué à 700°C pendant 5 à 10 minutes. Il est à noter sur la Figure 2-1 que la rugosité d'interface ferroélectrique/électrode est plus importante entre la couche de SBT et l'électrode supérieure.



**Figure 2-1:** condensateur élémentaire (“short loop”) à base de SBT : section transverse obtenue par microscopie électronique en transmission à partir d’une lame découpée par FIB (image obtenue au CP2M par W. Saikaly).

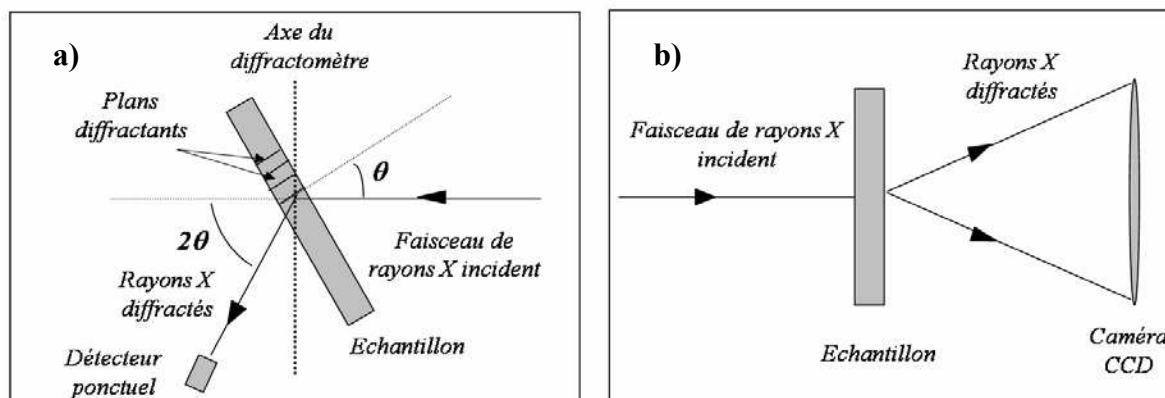
### 2.1.1.2 Caractérisation microstructurale

Les condensateurs ferroélectriques ont été analysés par diffraction des rayons X à haute résolution sur la source synchrotron de l’ESRF (European Synchrotron Radiation Facilities) sur les lignes D2AM et ID18F. Le faisceau de rayons X ( $50 \times 100 \mu\text{m}^2$  pour D2AM et  $3 \times 10 \mu\text{m}^2$  pour ID18F) était focalisé sur un condensateur unique. Du fait de la grande brillance de la source, les raies de diffraction ont pu être mesurées en transmission malgré la petite taille du faisceau, les hautes énergies sélectionnées (17,7 – 28 keV) limitant considérablement l’absorption par les couches situées sous la couche de SBT. Il est à noter que la majorité de l’absorption est due aux 400  $\mu\text{m}$  d’épaisseur du silicium.

Les géométries de diffraction utilisées sur D2AM et ID18 étaient relativement différentes. En effet, dans le cas des expériences sur D2AM (énergie des photons incidents de 17,7 keV), l’acquisition des diagrammes de diffraction a été effectuée grâce à un détecteur ponctuel. Comme le montre la Figure 2-2-a, les diagrammes de diffraction ont été enregistrés à partir de scans  $\theta$ - $2\theta$ . Dans le cas de la ligne microfaisceau ID18F (énergie des photons incidents de 28

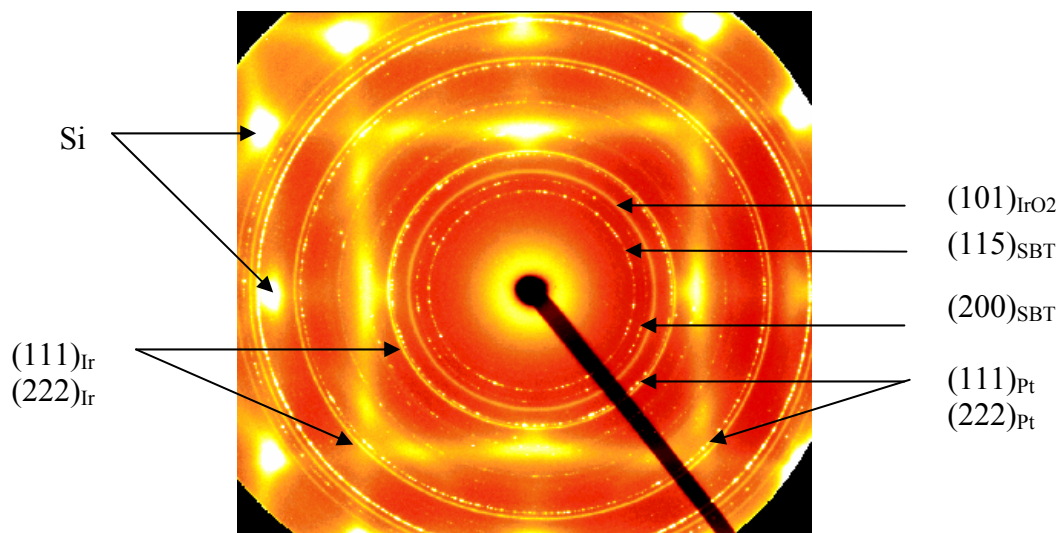


keV), l’acquisition a été faite à l’aide d’une caméra CCD permettant de collecter des diagrammes de diffraction à deux dimensions (Figure 2-2-b).



**Figure 2-2 :** géométries de diffraction sur les lignes a) D2AM et b) ID18F.

Le diagramme de diffraction bidimensionnel enregistré sur la ligne ID18F (Figure 2-3) présente à la fois des tâches de diffraction ponctuelles et des anneaux résultants de l’intersection des cônes de Debye avec le plan du détecteur. Les tâches ponctuelles et les trainées de diffusion sont attribuées sans aucune ambiguïté au substrat de silicium monocristallin orienté (100). D’autre part, la présence d’anneaux de diffraction atteste le caractère polycristallin de l’empilement Pt/STB/Pt/IrO<sub>2</sub>/Ir.



**Figure 2-3 :** diagramme de diffraction bidimensionnelle obtenu sur la ligne de diffraction micro-foyer ID18F à l’ESRF.

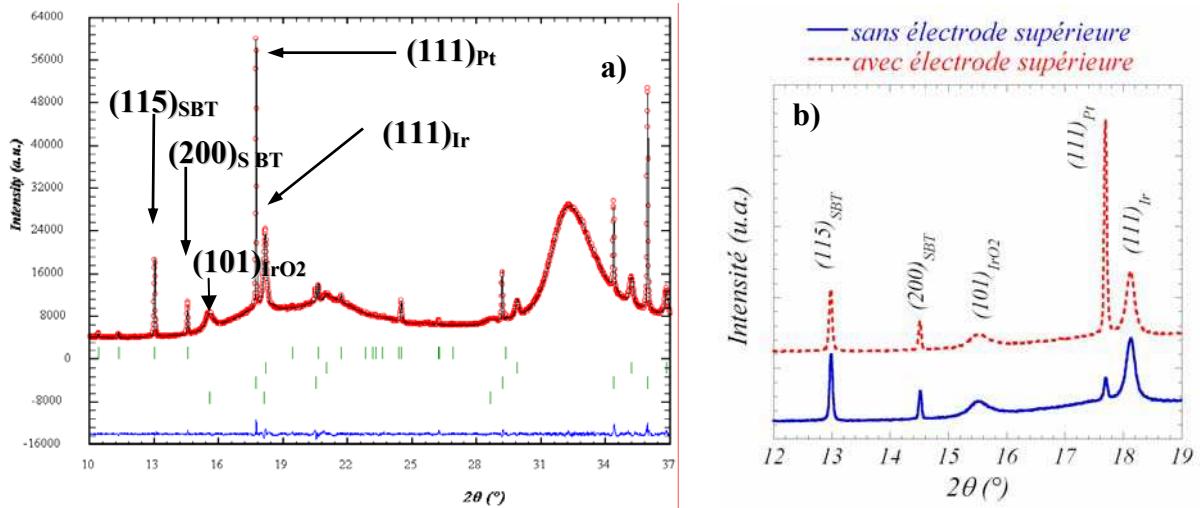
La Figure 2-4-a présente le diagramme de diffraction collecté sur la ligne D2AM de 10° à 37° en  $2\theta$  à la longueur d’onde de 0,702 Å. Ces données expérimentales ont été traitées par une méthode d’ajustement de profil déjà utilisée pour l’analyse de poudres de STB (Muller *et al.*,

2003) et utilisant le programme Fullprof (Roisnel & Rodriguez-Carvajal, 2001). Dans ce cas, les raies de diffraction ont été corrigées de l'élargissement instrumental à l'aide d'un diagramme de diffraction enregistré, dans les mêmes conditions expérimentales, sur un échantillon de silicium polycristallin. Il a été possible, par cette méthode, d'extraire plusieurs informations microstructurales :

- (i) Concernant le film de  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  polycristallin, la taille moyenne des cristallites (domaines diffractants) est de l'ordre de 100 nm. Cette taille moyenne a été confirmée par microscopie électronique à transmission, technique avec laquelle des clichés de diffraction monocristallins ont été obtenus pour un diamètre de faisceau électronique de 100 nm.
- (ii) Malgré le caractère polycristallin du dépôt de SBT, le rapport d'intensité entre les raies de diffraction (115) et (200) est révélateur d'une texture partielle dans la direction cristallographique [h00]. Compte tenu de la géométrie de diffraction (mode transmission) ceci correspond plutôt à une légère texture [115] parallèlement au plan du substrat. Ceci a été confirmé par une étude sur un diffractomètre  $\theta$ -2 $\theta$  en géométrie Bragg-Brentano.
- (iii) Si on s'intéresse à l'empilement des couches constituant l'électrode inférieure, on constate que les tailles moyennes des cristallites sont de 22 nm pour Ir, 20 nm pour  $\text{IrO}_2$  et supérieure à 200 nm pour Pt. Ces valeurs de tailles de cristallites corroborent tout à fait l'allure du diagramme de diffraction bidimensionnel (Figure 2-3). En effet, les anneaux de diffraction attribués aux couches Ir et  $\text{IrO}_2$  apparaissent continus alors que ceux associés aux couches de Pt et SBT sont discontinus. Les couches de SBT et Pt possédant des tailles de cristallites plus grandes, les cristallites respectant les conditions de diffraction sont peu nombreux dans le petit volume irradié et seul un nombre fini d'orientations sont représentées. En revanche, une distribution équiprobable d'orientations est obtenue pour les cristallites nanométriques d'iridium et d'oxyde d'iridium.

La Figure 2-4-b permet de comparer les diagrammes de diffraction en transmission (domaine angulaire 12-19° en 2 $\theta$ ) de l'empilement avec et sans électrode supérieure. Lorsque l'échantillon est dépourvu d'électrode supérieure, l'intensité de la raie (111) du platine est très faible. Ceci corrobore l'argument présenté dans la section 2.1.1.1 selon lequel les électrodes de platine présentent le plus souvent une forte texture de fibre [111]. En effet, dans ce cas de figure, les plans (111) sont principalement orientés parallèlement au plan du substrat et

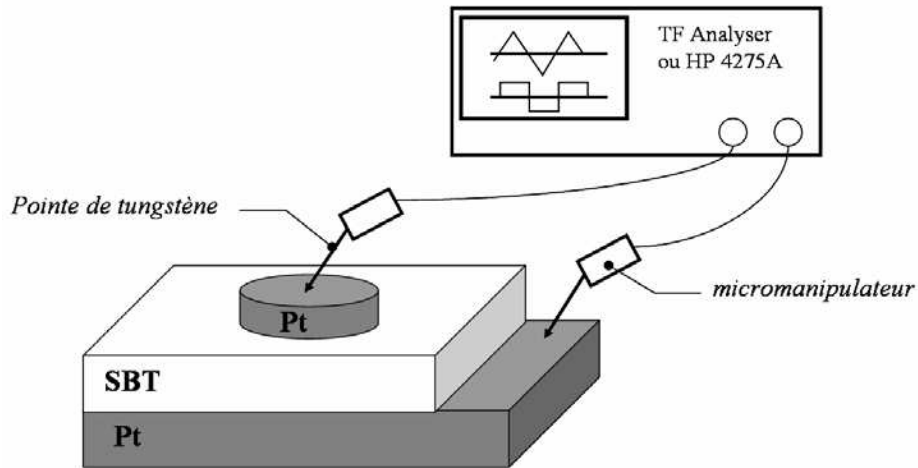
contribuent peu à l'intensité diffractée en transmission. En revanche, l'ajout du dépôt de l'électrode supérieure entraîne une augmentation notable de la raie (111) du platine. Il ressort de ceci que l'orientation de la couche de platine déposée sur le SBT est moins bien maîtrisée que celle déposée sur le substrat  $\text{IrO}_2/\text{Ir}/\text{Ti}(\text{Al})\text{N}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ . La rugosité plus importante à l'interface Pt/SBT mentionnée dans la partie 2.1.1.1 et le caractère polycristallin de la couche de SBT peuvent expliquer cette plus faible texture du platine.



**Figure 2-4 :** diagrammes de diffraction à une dimension obtenus sur la ligne de diffraction D2AM à l'ESRF : a) diagrammes calculé, observé et différence ; b) comparaison des diagrammes avec et sans électrode supérieure.

### 2.1.2 Réponse électrique sous différentes sollicitations

Après la caractérisation structurale préliminaire des condensateurs à base de SBT, l'objectif de cette partie est d'évaluer leur comportement électrique sous différentes sollicitations. Pour ce faire, le L2MP dispose d'un banc de mesure spécialement dédié aux caractérisations ferroélectriques (Aixacct TFAAnalyser 2000) et d'un banc de test C-V (HP 4275A). Les mesures ont été effectuées à l'aide d'une station de prise de contact sous pointes (prober electroglass EG 2001X) fournie par Gemplus. La Figure 2-5 résume sommairement le mode opératoire utilisé quel que soit le type de caractérisation électrique à effectuer. Le système de mesure est relié au condensateur ferroélectrique par l'intermédiaire de pointes (le plus souvent en tungstène), chacune d'elles étant positionnée, à l'aide d'un micromanipulateur, sur l'une des électrodes. Dès lors, l'application de la tension de mesure ou de stress (cyclage, tension continue...) s'effectue par l'intermédiaire d'une connectique adaptée.



**Figure 2-5 :** mesure des propriétés ferroélectriques : le système d’acquisition est relié aux électrodes par l’intermédiaire de pointes conductrices positionnées à l’aide de micromanipulateurs.

### 2.1.2.1 Influence de la tension de mesure sur la réponse ferroélectrique

L’utilisation d’un condensateur ferroélectrique pour le stockage de l’information dans une mémoire FeRAM est conditionnée par deux paramètres fondamentaux : la polarisation rémanente ( $P_r$ ) et le champ coercitif ( $E_c$ ). Dans ce contexte, les prochains paragraphes sont consacrés aux tests électriques permettant d’évaluer, par l’intermédiaire de ces deux paramètres, le caractère ferroélectrique des condensateurs élémentaires à base de STT. Nous nous intéresserons plus particulièrement à leur dépendance en tension et en fréquence.

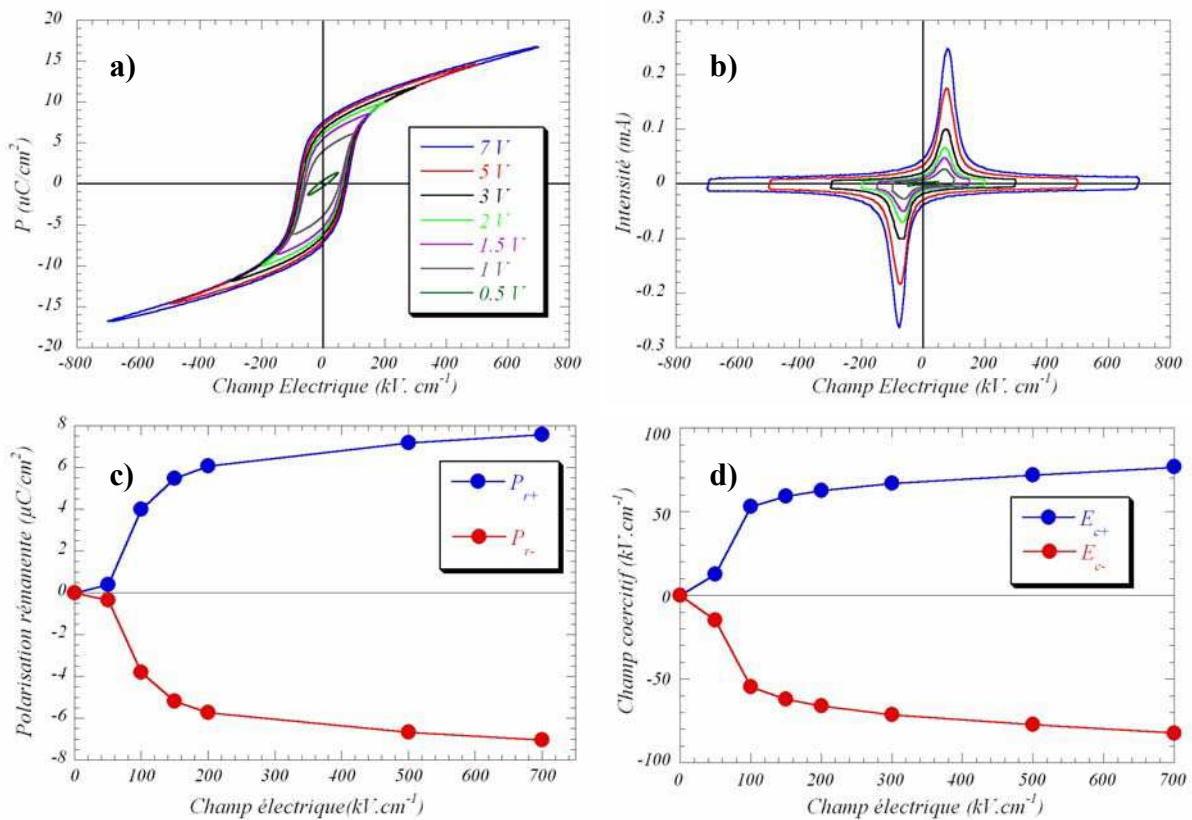
#### 2.1.2.1.1 Influence de l’amplitude de la tension

La Figure 2-6 présente l’évolution de la réponse ferroélectrique des condensateurs Pt/STT/Pt en fonction du champ électrique appliqué à leurs bornes. Il faut noter que ces mesures ont été effectuées sur un condensateur de  $0,43 \text{ mm}^2$  de surface, l’épaisseur du film mince de STT étant considérée égale à 100 nm.

Ces mesures mettent en évidence le fort impact de l’amplitude de la tension sur les propriétés de switching du matériau STT. En effet, l’analyse de ces quatre figures traduit le passage d’un caractère pseudo-linéaire (diélectrique), à faible champ électrique appliqué, à une caractéristique hystérétique lorsque le champ électrique dépasse le champ coercitif. L’application d’une tension (ou d’un champ électrique) suffisante aux bornes du condensateur permet ainsi de renverser les domaines ferroélectriques selon les modes discutés dans la section 1.2.1. Il existe donc un champ électrique seuil à dépasser pour assurer le bon fonctionnement d’un condensateur ferroélectrique. Le champ électrique répond à l’équation  $E = V/e$  où  $V$  est la tension appliquée et  $e$  l’épaisseur du matériau en couche mince. Ainsi, en

terme de mémoire, ce champ électrique “seuil” permet, en connaissant l’épaisseur du film ferroélectrique, de déterminer les tensions d’accès (lecture/écriture). Dans le cas des condensateurs élémentaires à base de SBT, l’application d’une tension minimale de 1 V est nécessaire pour dépasser le champ coercitif (Figure 2-6-d) et distinguer sans ambiguïté les deux états de polarisation rémanente (Figure 2-6-c).

Les caractéristiques électriques mesurées permettent également d’attester la qualité des condensateurs à base de SBT. Ainsi, les réponses électriques en polarisation et en courant présentées sur les Figures 2-6-a et 2-6-b sont symétriques sur l’axe des tensions (pas de champ électrique (bias) interne au matériau) et sur l’axe des polarisations. D’autre part, on peut constater sur les Figures 2-6-c et 2-6-d que cette symétrie est conservée en augmentant la tension appliquée. Ce constat montre que les étapes d’élaboration sont bien maîtrisées et qu’elles n’induisent pas de défauts favorisant l’apparition d’un état préférentiel de domaines ferroélectriques. De plus, au-dessus du champ électrique seuil, les polarisations rémanentes positive et négative et les champs coercitifs atteignent un palier de saturation. Il est ainsi possible de déterminer les valeurs du champ coercitif ( $\sim 80 \text{ kV.cm}^{-1}$ ) et de la polarisation rémanente ( $\sim 8 \text{ } \mu\text{C.cm}^{-2}$ ) des échantillons de SBT.



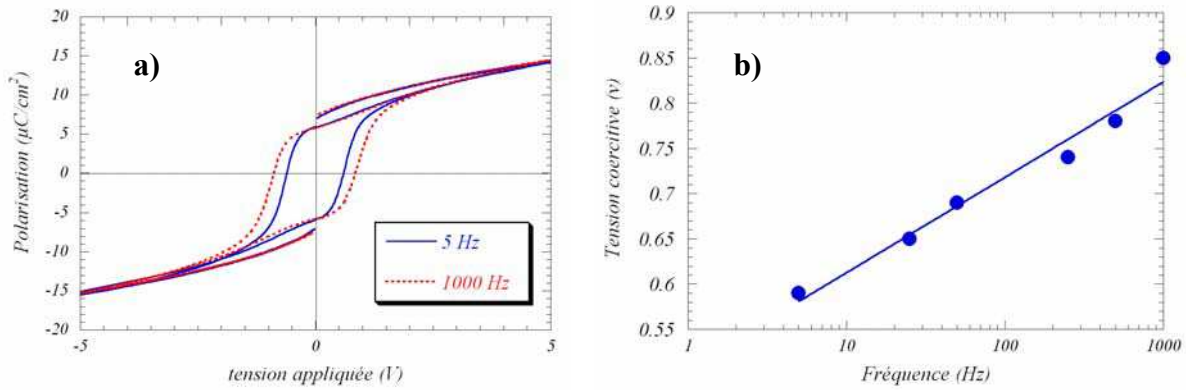
**Figure 2-6 :** évolution de la réponse électrique du condensateur élémentaire à base de  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  en fonction de l’amplitude la tension appliquée : a) évolution du cycle d’hystérésis ; b) évolution de la réponse en courant ; c) évolution des polarisations rémanentes positive et négative ; d) évolution des champs coercitifs positif et négatif.

Toutefois, il faut noter que la dépendance en tension de la réponse électrique du matériau SBT ne peut être étudiée pour des amplitudes trop importantes. En effet, des mesures effectuées à trop forte tension, typiquement supérieure à 10 V, conduisent à des phénomènes physiques qui perturbent les mécanismes de switching et la mesure des caractéristiques ferroélectriques (augmentation de la conductivité, claquage diélectrique) (Bartic, 2001).

#### 2.1.2.1.2 Influence de la fréquence

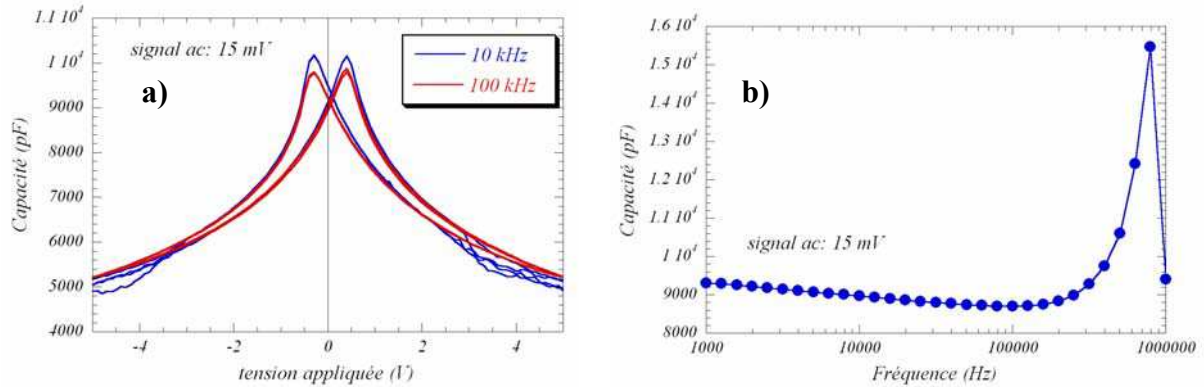
Outre la tension, le phénomène de renversement de polarisation dépend aussi de la fréquence de la tension appliquée. Cette dépendance est manifeste dans la mesure par pulses (PUND) et la mesure de la caractéristique C-V.

La Figure 2-7 présente les résultats de mesures de PUND (cf. section 1.2.1.2.1) effectuées sur un condensateur de  $0,23 \text{ mm}^2$  de surface avec des tensions triangulaires, en faisant varier le temps de montée/descente de chaque pulse de lecture. On peut constater sur la Figure 2-7-a que les champs coercitifs varient de manière significative en fonction de la fréquence appliquée (Scott, 1996 ; Chen & Wang, 1999 ; Lohse *et al.*, 2001), un temps de montée/descente plus lent provoquant une diminution de la tension à appliquer pour faire switcher le matériau. D'autre part, l'élargissement symétrique, avec la fréquence, du cycle d'hystérésis sur l'axe des tensions n'est accompagné que d'une variation très faible des polarisations rémanente et rémanente relaxée. Ceci met en évidence le rôle du phénomène de relaxation dans les mesures (Lohse *et al.*, 2001). D'une part, quelle que soit la fréquence appliquée le temps de relaxation entre chaque pulse est identique (1 s) ce qui explique que l'écart entre les polarisations rémanente et rémanente relaxée dépend peu de la fréquence. En revanche, pendant l'application de la tension, le temps de relaxation est d'autant plus grand que la fréquence est faible ce qui permet d'expliquer, en partie, la dépendance en fréquence du champ coercitif. Une façon de s'affranchir du phénomène de relaxation dépendant de la fréquence est d'effectuer une mesure d'hystérésis statique pour lequel la polarisation est évaluée point par point, *i.e.* à une fréquence quasi nulle. Enfin, la Figure 2-7-b montre que la dépendance en fréquence de la tension coercitive suit une loi logarithmique.



**Figure 2-7 :** influence de la fréquence de mesure sur les caractéristiques de switching : a) mesure par pulses PUND utilisant des tensions triangulaires ; b) évolution de la tension coercitive positive en fonction de la fréquence de mesure.

La seconde méthode pour laquelle la dépendance en fréquence se manifeste est la mesure C-V. Contrairement à la mesure d’hystérésis, seuls les mécanismes réversibles contribuent à la valeur de la constante diélectrique  $\epsilon$ , répondant à la formule  $\epsilon = \frac{C \times e}{S}$  où S représente la surface de l’échantillon, e son épaisseur et C sa capacité. Toutefois, il faut noter que la mesure de la capacité (par une tension en marches d’escalier) ne se fait pas dans la même gamme de fréquence que celle de la mesure par pulse. Néanmoins, l’application d’une tension alternative autour de chaque palier permet d’explorer une large gamme de fréquence (Figure 2-8-a).



**Figure 2-8 :** évolution de la capacité en fonction de la fréquence de la tension appliquée : a) évolution de la caractéristique C-V ; b) évolution de la capacité à 0 V.

La Figure 2-8-a compare les caractéristiques C-V effectuées à deux fréquences différentes avec une tension alternative de 15 mV d’amplitude. Ici encore, on peut constater que la fréquence de la tension alternative change les conditions de relaxation de la courbe C-V notamment au niveau des maxima de la capacité (Lohse *et al.*, 2001 ; Bartic, 2001). La Figure 2-8-b montre la dépendance en fréquence de la capacité des condensateurs à base de SBT

mesurée par application d’une tension alternative d’amplitude 15 mV autour d’une tension continue de 0 V. Cette courbe présentant une résonance autour de 1 MHz, il n’a pas été possible d’effectuer des mesures de C-V fiables à cette fréquence.

Dans la mesure C-V, il est communément admis que la constante diélectrique mesurée est la somme de deux contributions (Zhang *et al.*, 1994 ; Pertsev *et al.*, 1995 ; Bartic, 2001 ; Waser, 2003). L’une est dite intrinsèque et correspond à la contribution diélectrique du matériau. Elle est indépendante de la tension appliquée. La seconde contribution, dite extrinsèque, concerne plus particulièrement les parois de domaines qui peuvent participer à la constante diélectrique par oscillation autour de leur position d’équilibre mais aussi par recourbement. Cette dernière confère à la caractéristique C-V son caractère non linéaire. Ainsi, à chaque tension, la valeur de la capacité peut être reliée au nombre de parois de domaines. Dans cette approche, le maximum de la capacité correspond au nombre maximal de parois présentes dans le matériau. Dès lors, les tensions pour lesquelles la capacité est maximale correspondent aux tensions coercitives. En pratique, il existe souvent un déplacement entre le maximum de la capacité mesurée par C-V et la tension coercitive mesurée par la méthode des pulses, cette dernière donnant généralement des tensions coercitives plus grandes. Ce phénomène est lié aux fréquences de mesure différentes dans les deux cas. En effet, comme cela se voit sur la Figure 2-7, plus la fréquence de mesure est faible plus la valeur de la tension coercitive est petite. Dans une mesure C-V, le signal appliqué suit l’hystérésis par paliers, *i.e.* à une fréquence quasiment nulle. Il est donc probable que, à l’instar des mesures de PUND à différentes fréquences, le phénomène de relaxation soit aussi à l’origine de l’écart des champs coercitifs mesurés par C-V et par PUND. Là encore, la mesure de cycles d’hystérésis statique, permettant de retracer le cycle d’hystérésis par palier, est utile pour comparer les résultats avec ceux obtenus par la méthode C-V (Bolten *et al.*, 2000). En effet, la mesure du cycle d’hystérésis statique donne une valeur de tension coercitive d’environ 0,4 V très proche de celle obtenue par C-V (0,35-0,4V).

### **2.1.2.2 Résistance à la fatigue**

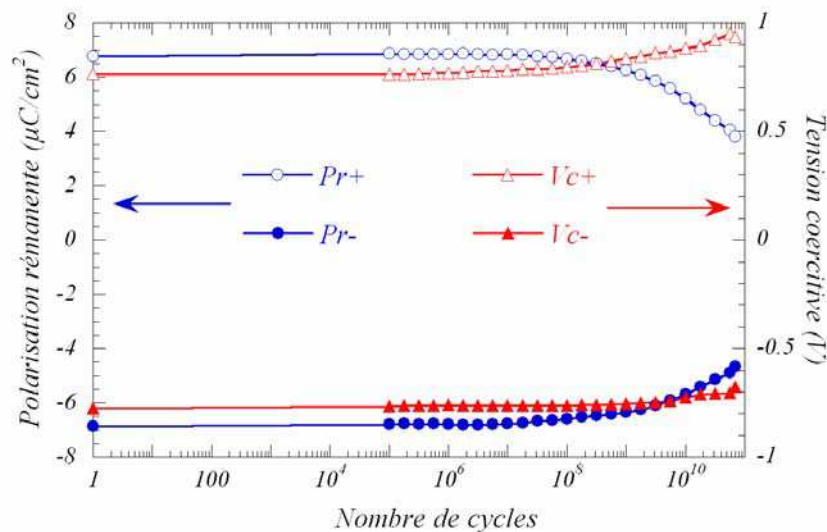
#### **2.1.2.2.1 Influence du cyclage**

Des tests de fatigue ont été effectués sur les condensateurs Pt/SBT/Pt. La mesure la plus aboutie est présentée sur la Figure 2-9. Celle-ci a été effectuée en appliquant, aux bornes du condensateur, une tension carrée de 10 V d’amplitude crête à crête ( $\pm 5V$ ) à une fréquence de 100 kHz. A cette fréquence, une semaine entière de cyclage a été nécessaire pour atteindre



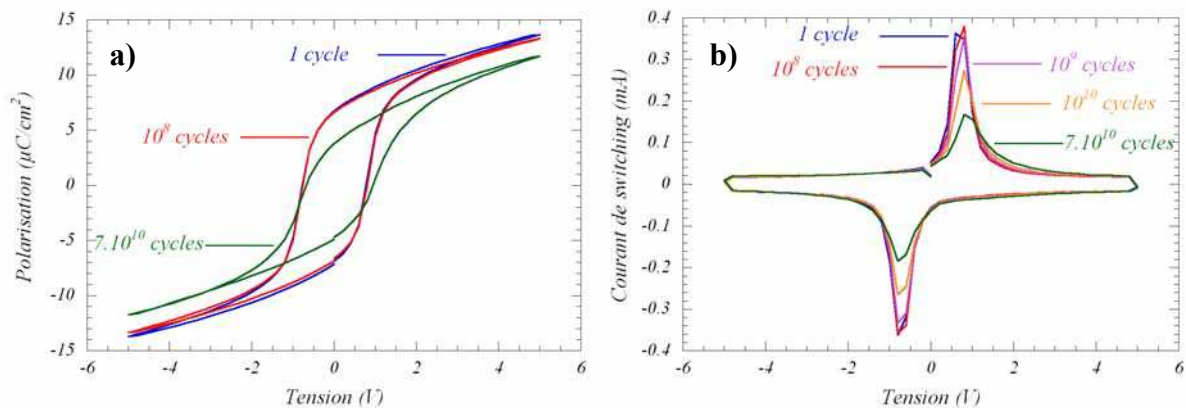
$7.10^{10}$  cycles. Plusieurs remarques peuvent être faites quant aux modifications induites par le cyclage :

- (i) Les condensateurs à base de SBT s'avèrent relativement résistants à la fatigue. En effet, on note une diminution de polarisation rémanente  $((|P_{r+}| + |P_{r-}|)/2)$  de 20 % après  $10^{10}$  cycles de renversement de polarisation. Cette diminution est plus importante que la spécification imposant une diminution de polarisation inférieure à 10% après  $10^{12}$  cycles. Toutefois, compte tenu de l'amplitude du stress utilisé pour ce test de fatigue, cette résistance reste acceptable. D'autre part, cette diminution de polarisation se fait de manière quasiment symétrique. Le petit écart observé peut être corrélé à la dissymétrie des rugosités d'interfaces entre le matériau ferroélectrique et les électrodes.
- (ii) L'allure de la courbe de fatigue est divisée en deux parties. La première, allant jusqu'à  $10^8$  cycles environ, montre peu de changement des propriétés de switching du matériau. La seconde partie est caractérisée par une diminution importante des polarisations rémanentes et par un déplacement progressif du cycle d'hystérésis vers les tensions positives. Cependant, ce dernier, plus marqué sur la tension coercitive positive, est révélateur d'un élargissement du cycle d'hystérésis.



**Figure 2-9 :** comportement en fatigue d'un condensateur Pt/SBT/Pt de  $0,85 \text{ mm}^2$  de surface et  $100 \text{ nm}$  d'épaisseur. Le test a été effectué avec des pulses bipolaires rectangulaires de  $\pm 5 \text{ V}$  d'amplitude et à une fréquence de  $100 \text{ kHz}$ .

Afin de mettre en évidence le point précédent, la Figure 2-10 présente l'évolution du cycle d'hystérésis et de la réponse en courant associée à différents stades de fatigue. Ces mesures ont été faites par la méthode DHM (Dynamic Hysteresis Measurement) en appliquant une succession de quatre pulses (cf. section 1.2.1.2.1) d'amplitude crête à crête de 10 V et de fréquence 100 Hz. Les résultats obtenus témoignent de l'évolution en deux régimes de la réponse électrique du matériau. En effet, que ce soit sur le cycle d'hystérésis ou sur les courants de switching, on ne voit pas ou peu de changement lors des  $10^8$  premiers cycles de renversement de polarisation. Ce n'est qu'ensuite qu'une dégradation associée au cyclage apparaît. Elle se manifeste sur le cycle d'hystérésis (Figure 2-10-a) par : (i) une diminution de la polarisation rémanente ; (ii) un élargissement du cycle d'hystérésis entraînant un déplacement de ce dernier vers les tensions positives ; (iii) un fort basculement du cycle d'hystérésis (changement de pente au niveau de la tension coercitive). D'autre part, aucun changement n'est à signaler dans la pente du cycle à forte tension, *i.e.* pas de changement de la contribution réversible de la polarisation. L'analyse des courants de switching présentés dans la Figure 2-10-b permet de compléter les observations précédentes. Dans cette approche, le phénomène de fatigue est caractérisé par : (i) une diminution monotone du pic de courant ; (ii) un déplacement progressif du pic de courant positif vers les tensions positives ; (iii) un élargissement de la distribution en courant.



**Figure 2-10 :** évolution des cycles d'hystérésis dynamiques (a) et des courants de switching (b) avec le cyclage. Ces mesures ont été effectuées à  $\pm 5$  V avec une fréquence de 100 Hz.

Les origines physiques de la fatigue des condensateurs à base de SBT sont encore mal connues (cf. section 1.2.2.1). Néanmoins, quelques arguments peuvent être avancés pour comprendre les mécanismes associés à cette dégradation électrique :

- (i) Il est communément admis (Paz de Araujo *et al.*, 1995) que, dans le cas de SBT, les lacunes d'oxygène ne contribuent pas (ou peu) au vieillissement, la

structure cristallographique anisotrope de SBT ne favorisant pas la migration de ces espèces sous champ électrique alternatif. Cet effet, même s’il ne peut pas expliquer le phénomène de fatigue dans les condensateurs de SBT peut, en revanche, expliquer pourquoi le matériau SBT fatigue moins que PZT. Néanmoins, le phénomène d’ancrage des parois de domaine n’est pas remis en question par cet argument.

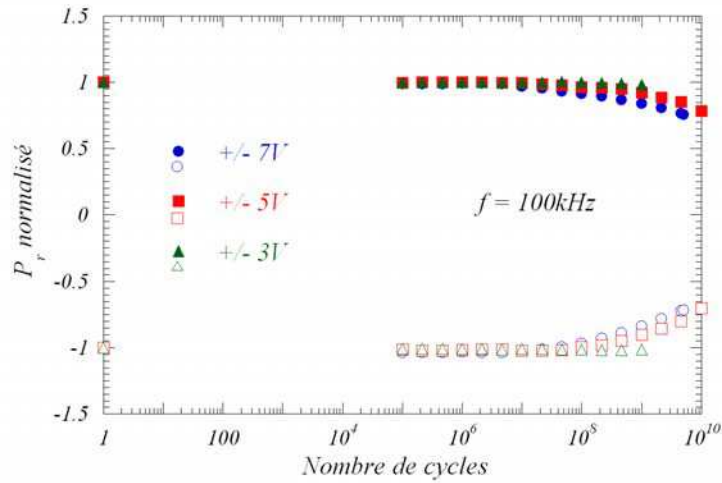
- (ii) Le second point pouvant être discuté concerne l’élargissement progressif et dissymétrique du cycle d’hystérésis avec la fatigue. Ceci implique que le champ électrique à fournir pour renverser la polarisation devient plus important dans une direction. De plus, cette variation est combinée à une dissymétrie des polarisations rémanentes. Ces constatations semblent mettre en évidence le rôle joué par la dissymétrie de la rugosité des interfaces mentionnée précédemment (section 2.1.1). En effet, la rugosité d’interface modifie notablement le processus de nucléation/croissance de domaines ferroélectriques aux interfaces (cf. partie 1.2.2.1.2) (Colla *et al.*, 1998, Tagantsev *et al.*, 2001). Dès lors, l’action conjuguée du cyclage et de la rugosité peut changer les caractéristiques locales de renversement de polarisation.
- (iii) Le troisième argument pouvant être avancé concerne le basculement du cycle d’hystérésis avec la fatigue. Comme cela a été mentionné dans la section 1.2.2.1.2, certains auteurs (Tagantsev *et al.*, 1995 ; Robels *et al.*, 1995) ont attribué le basculement du cycle d’hystérésis à la présence d’une couche passive entre le ferroélectrique et les électrodes. Selon Tagantsev *et al.*, c’est l’augmentation de l’épaisseur de cette couche diélectrique au détriment de la couche ferroélectrique qui engendre le basculement du cycle d’hystérésis.

#### **2.1.2.2.2 Paramètres électriques influant sur la fatigue**

La section précédente a montré l’influence du cyclage sur l’évolution des propriétés électriques du matériau en couche mince. Cependant, ce cyclage dépend de deux paramètres primordiaux qui conditionnent la tenue en fatigue du matériau : amplitude et fréquence de la tension de cyclage.

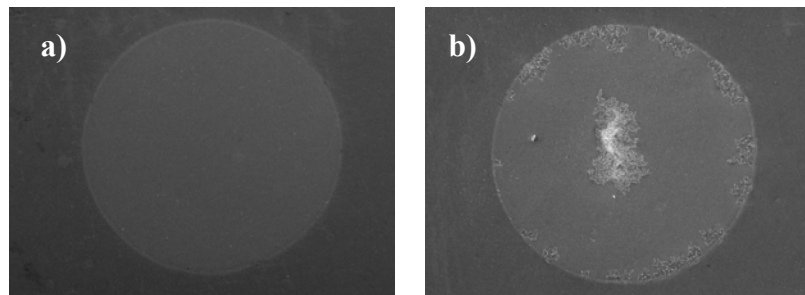
La Figure 2-11 présente le comportement en fatigue des polarisations rémanentes positive et négative d’un condensateur Pt/SBT/Pt soumis à des pulses bipolaires d’amplitudes différentes.

Ces tests ont été menés à une fréquence de cyclage de 100 kHz. Il est clair que plus l’amplitude de la tension est faible, moins la dégradation est accentuée (Mihara *et al.*, 1994).



**Figure 2-11 :** évolution des polarisations rémanentes positive et négative en fonction de l’amplitude de la tension appliquée au cours du cyclage.

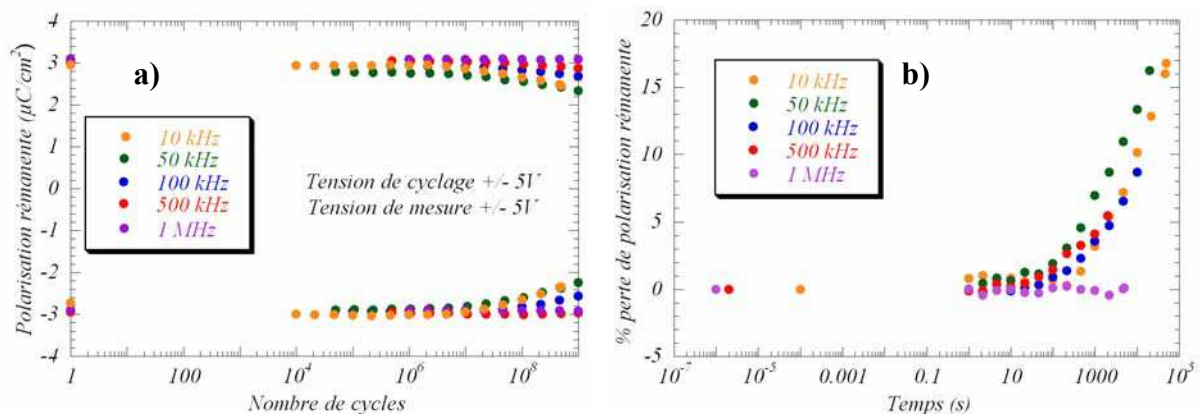
D’autre part, l’augmentation de la tension de cyclage peut engendrer des mécanismes de dégradation non observés habituellement dans la fatigue. En effet, un cyclage effectué avec une trop grande amplitude (typiquement supérieure à 10 V pour des films de 100 nm d’épaisseur) peut conduire à une modification progressive des interfaces au cours de la fatigue pouvant induire, à terme, un phénomène de claquage diélectrique (Figure 2-12). Cette dégradation progressive due par exemple à une délamination des électrodes (Johnson *et al.*, 1990 ; Bartic, 2001), se manifeste par une diminution de la polarisation mesurée qui peut être faussement attribuée à une origine intrinsèque du matériau en couche mince.



**Figure 2-12 :** micrographie en microscopie électronique à balayage d’un condensateur Pt/SBT/Pt dans différents états : a) échantillon vierge ; b) après claquage. Micrographies obtenues par E. Nigrelli.

Le rôle de la fréquence de cyclage a souvent été abordé dans la littérature (en particulier dans le cas des PZT) mais reste encore sujet à controverse. En effet, si certains auteurs (Grossman *et al.*, 2000b ; Pawlaczyk *et al.*, 1995 ; Shur *et al.*, 2001a) raisonnent en terme de nombre de

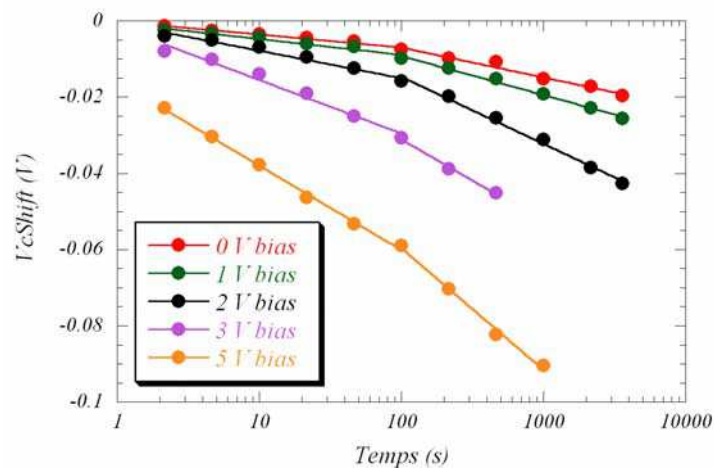
cycles, d’autres ont montré expérimentalement une influence importante de la fréquence pour des pulses bipolaires rectangulaires (Ramesh *et al.*, 1992) ou triangulaires (Colla *et al.* 1997 ; Colla *et al.* 1998 ; Dawber & Scott, 2000). Le travail de Colla *et al.* a, en particulier, permis de montrer l'accélération du phénomène de fatigue sous l'effet d'une tension de très faible fréquence (1,7 mHz) (Colla *et al.* 1997 ; Colla *et al.* 1998 ). D'autre part, ces mesures ont constitué une base pour proposer deux scénarii de fatigue : ancrage des parois de domaines et inhibition du processus de nucléation/croissance de domaines aux interfaces. Nous reviendrons sur l'influence de la fréquence dans les matériaux PZT dans la partie suivante. La Figure 2-13-a présente les résultats des tests de cyclage sur les condensateurs à base de SBT à des fréquences variables, l'amplitude du cyclage étant toujours égale à  $\pm 5$  V. On peut constater que la fréquence a un effet relativement important, les mécanismes de fatigue apparaissant pour un nombre de cycles plus faible dans le cas où le cyclage est effectué à plus basse fréquence. Ceci peut être lié à la durée du palier en tension qui permet la migration de défauts et limite le reversement de polarisation. Dès lors, le temps global sous tension apparaît comme l'un des paramètres pertinent associés à la diminution de polarisation en fatigue (Figure 2-13-b). Il faut cependant noter que ceci reste vrai sur une gamme de fréquence inférieure à 1 MHz. En effet, il semble que les tests de fatigue menés à 1 MHz donnent des résultats sensiblement différents. L'origine de ce phénomène n'a pas été clairement identifiée mais elle pourrait être reliée à la résonance observée à 1 MHz sur les mesures C-V (Figure 2-8-b).



**Figure 2-13 :** rôle de la fréquence (a) et du temps de cyclage (b) sur le comportement en fatigue des condensateurs Pt/SBT/Pt.

### 2.1.2.3 Résistance à l’imprint

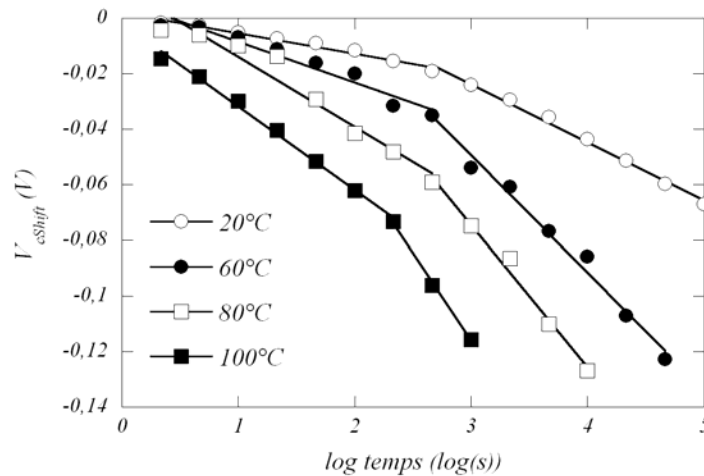
Comme nous l’avons vu dans le chapitre 1, le second mode de défaillance majeur associé à la technologie FeRAM est le phénomène d’imprint. Il se manifeste par un déplacement en tension du cycle d’hystérésis lié à l’établissement d’un état préférentiel de domaines. La Figure 2-14 présente l’évolution, en fonction du temps, à 20°C, du déplacement du cycle d’hystérésis ( $V_{cshift} = (|V_{c+}| - |V_{c-}|)/2$ ) sous l’effet de tensions électriques continues et positives d’amplitudes croissantes. L’application d’une tension positive favorise l’état de polarisation rémanente  $P_{r+}$  en déplaçant le cycle vers les tensions négatives. Il ressort de cette expérience que le phénomène d’imprint est accéléré par application aux bornes du condensateur d’une tension continue (ou pulsée (pulses unipolaires)). De plus, la cinétique d’imprint peut être divisée en deux parties matérialisées sur la Figure 2-14 par deux pentes différentes (Noma *et al.*, 2003). La première période dure environ 100 secondes et correspond à une cinétique de déplacement du cycle d’hystérésis relativement lente (le plus souvent, dans la littérature, il n’est pas tenu compte de cette dégradation initiale en imprint). La cinétique de déplacement est accélérée dans la seconde phase. Il faut aussi noter que, bien que le déplacement soit lié à la tension externe appliquée, la cinétique d’imprint suit une variation logarithmique comme l’attestent les ajustements effectués sur les données de la Figure 2-14.



**Figure 2-14 :** déplacement à 20°C du cycle d’hystérésis ( $V_{cshift} = (V_{c+} + V_{c-})/2$ ) en fonction du temps et de la tension continue appliquée. Les points expérimentaux ont été ajustés par une loi de type logarithmique. Les mesures d’hystérésis dynamique ont été effectuées à  $\pm 5$  V et 100 Hz.

Le phénomène d’imprint est également dépendant de la température (Benedetto *et al.*, 1995 ; Warren *et al.*, 1996b). La Figure 2-15 présente l’évolution du déplacement du cycle d’hystérésis en fonction du temps et de la température. Ces mesures ont été effectuées sous une tension continue de 2 V maintenue aux bornes de condensateurs Pt/SBT/Pt. Ces résultats

confirment la dépendance en température de l’imprint. Néanmoins, Bartic *et al.* ont reporté pour des échantillons de PZT (Bartic, 2001) que ce phénomène d’accélération de l’imprint en température n’était valable que dans une certaine gamme de température (jusqu’à 200°C). Une fois cette température “critique” dépassée la cinétique d’imprint est ralentie. Cette particularité est expliquée par le fait que les deux origines physiques de l’imprint (injection et piégeage de charges) dépendent de la température mais de manière opposée. La cinétique d’imprint résultante dépend donc de la compétition entre ces deux phénomènes.



**Figure 2-15 :** dépendance en température du phénomène d’imprint. Tests effectués sous une tension continue de 2 V.

#### 2.1.2.4 Bilan des tests électriques effectués sur des condensateurs élémentaires à base de SBT

Les différentes caractérisations électriques présentées ont permis d’évaluer le comportement, sous différentes sollicitations, des condensateurs Pt/SBT/Pt élaborés à l’IMEC. Le Tableau 2-1 compare les spécifications à satisfaire pour commercialiser des mémoires FeRAM à base de SBT et les résultats des tests électriques sur les condensateurs élémentaires. Il ressort de ce tableau et des précédents paragraphes que :

- (i) La maîtrise des étapes d’élaboration (détaillées dans la partie 2.1.1.1) conduit à une bonne qualité et reproductibilité des réponses électriques des condensateurs. En particulier, les valeurs de  $E_c$  et  $P_r$  sont relativement proches des spécifications.
- (ii) Les sections 2.1.2.2 et 2.1.2.3 ont permis d’évaluer la résistance à la fatigue et à l’imprint. Ces processus de dégradation se manifestent toujours sous l’effet de diverses sollicitations (température, cyclage, tension continue). De

plus, le Tableau 2-1 montre que les tests de fiabilité ne rentrent pas totalement dans les spécifications.

Il faut toutefois noter que les condensateurs de SBT étudiés dans le cadre de cette thèse correspondent à des échantillons en développement. Au cours du projet FLEUR, des améliorations ont été apportées sur les procédés d’élaboration utilisés à l’IMEC et les caractéristiques électriques satisfont maintenant aux spécifications.

	<i>Spécifications</i>	<i>Mesures</i>
$2 P_r$ à 3 V	$> 16 \mu\text{C}/\text{cm}^2$	$\sim 12 \mu\text{C}/\text{cm}^2$
$2 E_c$ à 3 V	60 – 100 kV/cm	$\sim 100 \text{ kV}/\text{cm}$
<i>Fatigue : variation <math>P_r</math> à 20°C</i>	$< 10\%$ après $10^{12}$ cycles	$\sim 20\%$ après $10^{10}$ cycles à $\pm 5 \text{ V}$
<i>Imprint: variation <math>P_r</math> à 80°C</i>	$< 10\%$	$\sim 20\%$ (à 2V continue)

**Tableau 2-1** : comparaison entre les spécifications et les résultats des tests menés sur les condensateurs élémentaires Pt/SBT/Pt.

Enfin, sur un plan plus général, il ressort également de cette étude, que l’évaluation et la caractérisation de la fiabilité des mémoires ferroélectriques nécessitent la définition et la mise en place d’un protocole de tests sur les condensateurs élémentaires.

### 2.1.3 Relation entre les propriétés électrique et microstructurale

Afin de corrélérer les évolutions électriques du matériau SBT en couche mince à d’éventuelles modifications microstructurales, les analyses électriques précédentes ont été complétées par des études de diffraction des rayons X à haute résolution. Celles-ci ont été menées sur la ligne D2AM à l’ESRF. La géométrie de diffraction utilisée pour ces investigations a été décrite sur la Figure 2-2-a.

Le temps d’acquisition des diagrammes de diffraction étant relativement long, il n’a pas été possible de mesurer des diagrammes de diffraction complets. Dès lors, l’étude a été focalisée sur certaines raies de diffraction du film mince de SBT : réflexions de Bragg (115), (200) et (315). Ce choix a été motivé par plusieurs arguments :

- (i) la raie (115) représente la réflexion de Bragg la plus intense. De plus, comme cela a été montré dans la section 2.1.1.2, elle représente la direction de texture de la couche parallèlement au substrat.
- (ii) la raie (200) a été choisie car elle correspond à l’axe polaire de SBT.



- (iii) Enfin la raie (315) permet de vérifier les résultats obtenus sur les autres réflexions.

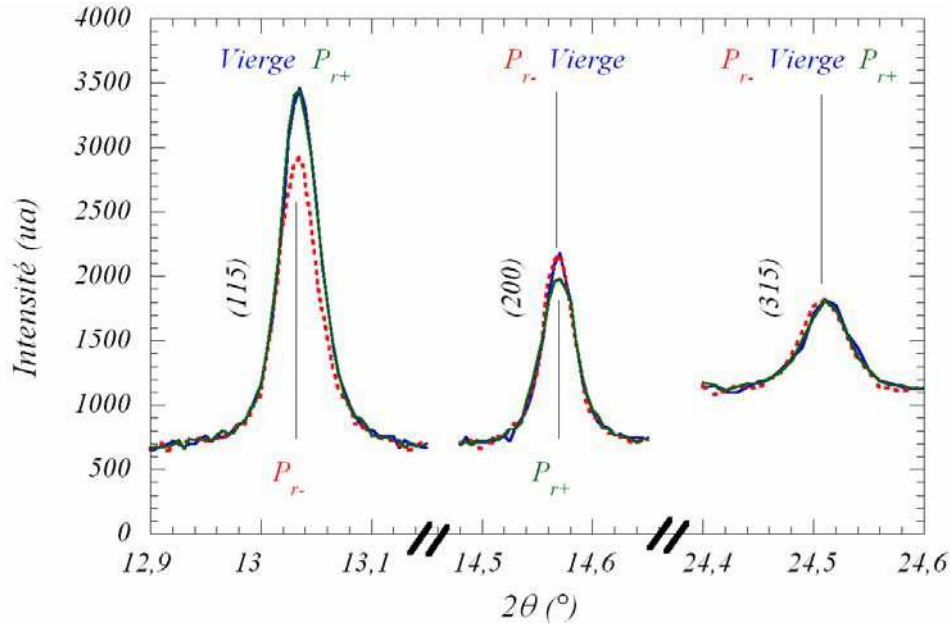
#### 2.1.3.1 Effet de l'état de polarisation rémanente sur les intensités diffractées

Dans un premier temps, l'influence de l'état de polarisation a été étudiée sur les trois raies de diffraction mentionnées précédemment. Pour ce faire, un condensateur vierge (n'ayant jamais été polarisé), un condensateur prépolarisé positivement ( $P_{r+}$ ) et un condensateur prépolarisé négativement ( $P_{r-}$ ) ont été analysés. Il faut noter que l'étape de prépolarisation a été assurée par la mesure d'une dizaine de cycles d'hystérésis ( $\pm 5$  V ; 100 Hz). Les diagrammes de diffraction ont été collectés (en transmission) à l'aide de scans  $\theta$ - $2\theta$  avec un pas angulaire de  $0,005^\circ$  en  $2\theta$  et un temps de comptage de 5 secondes par pas.

Sur la base de la Figure 2-16, présentant les intensités diffractées des réflexions (115), (200) et (315), plusieurs remarques peuvent être faites sur l'influence de l'état de polarisation :

- (i) L'état vierge correspond à un arrangement aléatoire des cristallites dans le matériau ferroélectrique. Néanmoins, comme cela a déjà été indiqué dans la section 2.1.1.2, celui-ci présente une légère texture selon la direction [h00].
- (ii) Le fait de polariser le matériau permet de renforcer une orientation de domaine ferroélectrique au détriment des autres (cf. section 1.2.1.1). Par diffraction, on peut s'attendre, pour un état de polarisation rémanent donné, à une variation des intensités des raies de diffraction par rapport au diagramme de diffraction correspondant à l'échantillon non polarisé (vierge). Cependant, compte tenu du caractère polycristallin du matériau SBT en couche mince et des faibles distorsions structurales entre les phases ferroélectrique et paraélectrique, ces variations ne peuvent être que faibles. La Figure 2-16 traduit en effet, l'influence de l'état de polarisation sur les intensités diffractées. Ainsi, on constate une variation des intensités relatives des raies (115) et (200) en fonction de l'état de polarisation rémanente (Tableau 2-2). De plus, ces modifications se font autour de l'état “moyen” correspondant au condensateur vierge. En effet, le rapport d'intensité (200)/(115) de l'échantillon non polarisé correspond globalement à la moyenne des rapports obtenus pour les condensateurs polarisés. Dans le cas où une polarisation rémanente négative est établie, le rapport (200)/(115) est renforcé par la diminution de l'intensité de la réflexion de Bragg (115), l'intensité de la raie (200) restant équivalente à celle de l'échantillon vierge. Dans le cas où l'état

$P_{r+}$  est fixé, l'intensité de la raie (115) reste identique à celle de l'échantillon non polarisé mais l'intensité de la raie (200) diminue. Cette fois, le rapport d'intensité (200)/(115) diminue, l'état de polarisation positif semblant s'opposer à la “texture naturelle” de l'échantillon non polarisé.



**Figure 2-16 :** comparaison des intensités diffractées des réflexions de Bragg (115), (200) et (315) mesurées sur trois condensateurs Pt/ST/Pt polarisés dans des états distincts.

	$P_{r+}$	$P_{r-}$	Vierge
$I_{max}(115)$	3500	2900	3500
$I_{max}(200)$	2000	2200	2200
$I_{max}(200)/I_{max}(115)$	0,57	0,76	0,63

**Tableau 2-2 :** évolution des intensités diffractées maximales des réflexions (115) et (200) en fonction de l'état de polarisation.

Plusieurs arguments peuvent être proposés pour justifier l'attribution de ces modifications structurales à la seule influence de l'état de polarisation et non pas à des variations locales de composition ou de texture d'un condensateur à l'autre :

- (i) Dans la littérature, l'influence du renversement de polarisation sur l'intensité diffractée a déjà été étudiée dans la thèse de F. C. Lissalde (Lissalde, 1967). Ces études, menées sur un monocristal ferroélectrique de  $MnTO_3$ , d'axe polaire c et présentant uniquement des domaines à  $180^\circ$ , avaient permis de retracer par diffraction le cycle d'hystérésis, les intensités diffractées correspondant aux états de polarisation rémanents étant clairement

distinguées. Dans le cas des films minces de SBT, le caractère polycristallin ainsi que l’arrangement complexe en domaines ferroélectriques affectent la différenciation, par diffraction, des états de polarisation.

- (ii) Les trois condensateurs étudiés, de même taille ont été choisis proches les uns des autres afin d’éviter ou de minimiser toute variation locale de composition pouvant induire des modifications structurales. D’autre part, ces mesures ont été effectuées à plusieurs reprises sans modification majeure des résultats obtenus.
- (iii) Quel que soit l’état de polarisation, l’intensité de la réflexion (315) reste invariante. Cette réflexion peut donc servir de référence.

### 2.1.3.2 Corrélation entre fatigue électrique et changements microstructuraux

L’influence de l’état de polarisation sur les intensités diffractées étant clairement établie, il convient de s’intéresser au phénomène de fatigue qui se manifeste, électriquement, par une diminution des polarisations rémanentes. Le principal objectif de cette partie est donc de voir si le phénomène de fatigue induit, au niveau microstructural, des modifications pouvant être reliées aux changements de polarisation. Pour ce faire, une expérience de diffraction *in situ* a été menée. Dans cette expérience, les données de diffraction ont été collectées de la même manière que lors des études précédentes (Figure 2-2). Ici, l’unique différence réside dans le fait que des pointes conductrices ont été posées sur les électrodes afin de cycler le condensateur pendant l’acquisition des diagrammes de diffraction (Figure 2-17). Une tension carrée de fréquence 100 kHz et d’amplitude crête à crête de 6 V a été appliquée et les cycles d’hystérésis ont été mesurés 3 fois par décade à  $\pm 5$  V et 100 Hz.

En préambule, il faut cependant noter que, pour des raisons de réglage, le condensateur ferroélectrique avait été polarisé et soumis au rayonnement synchrotron pendant une quinzaine de minutes.

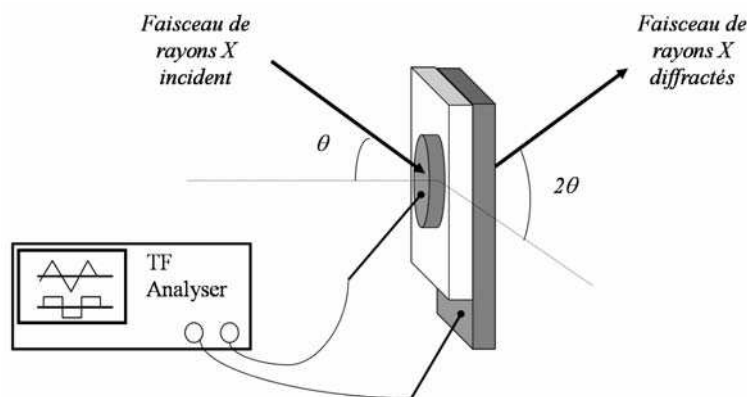
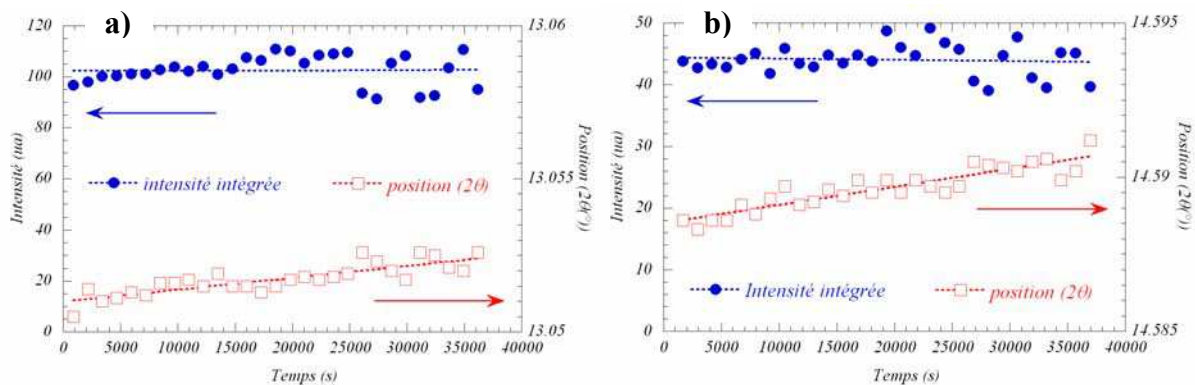


Figure 2-17 : protocole de mesure *in situ*.

La Figure 2-18 présente l'évolution de l'intensité et de la position des raies de diffraction (115) et (200) en fonction du temps de cyclage. Ces évolutions ont été obtenues par ajustement individuel de profils de raies. On peut, tout d'abord constater qu'aucune variation significative des intensités intégrées n'est induite pendant 40000 secondes de cyclage (correspondant environ à  $4 \times 10^9$  cycles de renversement de polarisation). Cette remarque est valable à la fois pour les raies (115) et (200). Néanmoins, la fatigue semble être accompagnée d'un très faible déplacement, vers les grands angles, des raies (115) et (200). Cependant, même si ces premiers résultats semblent montrer une tendance, il convient de rester très prudent quant à leur validité. En effet, la relaxation des paramètres de maille correspondant à ces déplacements est très faible et en limite de résolution instrumentale. Toutefois, les récents travaux de Do *et al.* (Do *et al.*, 2004) viennent appuyer cette tendance puisque ces auteurs ont mis en évidence, sur des couches de PZT, une relaxation des contraintes après fatigue. D'autre part, comme le montre la Figure 2-19 le nombre de cycles de renversement de polarisation atteint au cours de l'expérience n'a pas donné lieu à une diminution notable de la polarisation. Il n'a donc pas été possible de définir clairement une manifestation structurale associée à la diminution de polarisation en fatigue.

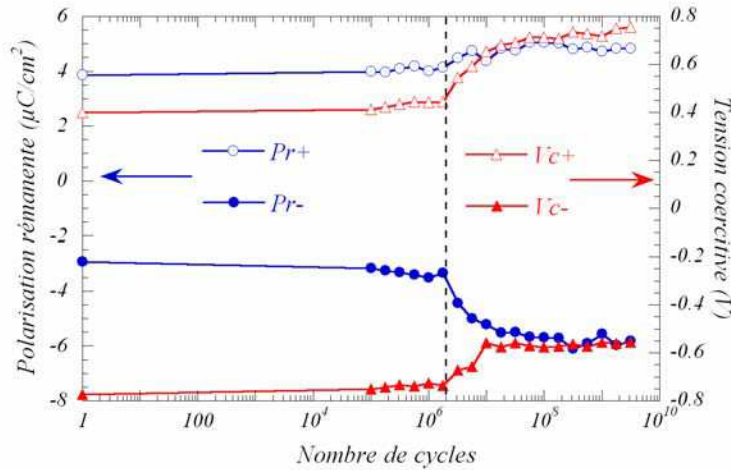


**Figure 2-18 :** évolution de l'intensité intégrée et de la position des réflexions de Bragg (115) (a) et (200) (b) en fonction du temps de cyclage.

La Figure 2-19 présente l'évolution de la polarisation rémanente mesurée lors de cette expérience. Dans ce cas, la variation de polarisation ne suit absolument pas l'évolution “classique” présentée sur la Figure 2-9 en réponse au cyclage. Cette évolution met en évidence l'influence du faisceau de rayons X qui, associé à la sollicitation électrique, perturbe les propriétés de switching du matériau.

Comme cela a été mentionné auparavant, le condensateur polarisé avait été irradié par le faisceau de rayons X avant l'analyse *in situ*. Durant cette période, l'irradiation a induit un phénomène d'imprint comme le montre la dissymétrie des tensions coercitives avant cyclage

(Figure 2-19). Ensuite, après ouverture du faisceau de rayons X (matérialisée par le trait en pointillés) le double effet du cyclage et de l’irradiation X conduit à une restauration des propriétés ferroélectriques du condensateur.



**Figure 2-19** : évolution des polarisations rémanentes et des tensions coercitives mesurées lors de l’expérience de cyclage sous faisceau de rayons X. Le trait en pointillés correspond à l’instant d’ouverture du faisceau de rayons X.

Suite à la mise en évidence de ce phénomène lié à l’impact des rayons X sur la réponse ferroélectrique, une étude plus systématique a été initiée. Comme cela sera développé dans le paragraphe suivant, l’objectif était d’appréhender l’impact de l’irradiation X associée à différents types de sollicitations électriques.

#### 2.1.4 Influence de l’irradiation X sur la structure en domaines

L’expérience précédente a mis en évidence l’impact des rayons X sur les propriétés électriques du matériau SBT. En effet, l’irradiation du condensateur ferroélectrique par un faisceau très brillant de photons X de haute énergie semble renforcer certains phénomènes suite, probablement, à la création d’un grand nombre de défauts dans le matériau. Dans cette partie, la démarche suivie consiste à appréhender l’effet du rayonnement X sur les propriétés électriques et à discuter les modèles proposés dans la littérature.

Des expériences d’irradiation ont été menées à l’ESRF sur les lignes D2AM et ID18F. Les conditions expérimentales relatives à chaque ligne sont résumées dans le Tableau 2-3. Comme cela a été signalé précédemment, les énergies utilisées sont très élevées et dépassent très largement le gap entre les bandes de valence et de conduction du matériau diélectrique SBT.

	<i>Flux</i> (photons.s <sup>-1</sup> .mm <sup>-2</sup> )	<i>Energie (keV)</i>	<i>Taille de faisceau</i>	<i>Dose absorbée</i>
<i>D2AM</i>	4×10 <sup>8</sup>	17	50 × 100 μm <sup>2</sup>	1 krad/s
<i>ID18F</i>	10 <sup>12</sup>	28	3 × 10 μm <sup>2</sup>	1 Mrad/s

**Tableau 2-3 :** irradiation X : principales caractéristiques des lignes D2AM et ID18F de l’ESRF.

Deux types d’expériences ont été menés. Des expériences *ex situ* dans lesquelles les condensateurs placés dans différents états (P<sub>r+</sub>, P<sub>r-</sub>, non polarisé) ont été soumis au faisceau de rayons X. Ces expériences ont permis d’appréhender la corrélation entre l’irradiation X et l’état de polarisation. D’autre part, dans le cadre d’expériences *in situ*, il a été possible de suivre, en temps réel, l’évolution de la polarisation sous sollicitations radiative et électrique. Ainsi, les cinétiques d’imprint sous faisceau de rayons X à 0 V et -3 V ont été étudiées.

Dans les prochains paragraphes, l’impact de l’irradiation X est étudié par comparaison systématique des cycles d’hystérésis et des courants de switching. Cette “double” approche contribue à l’identification des mécanismes sous-jacents à l’évolution des propriétés électriques.

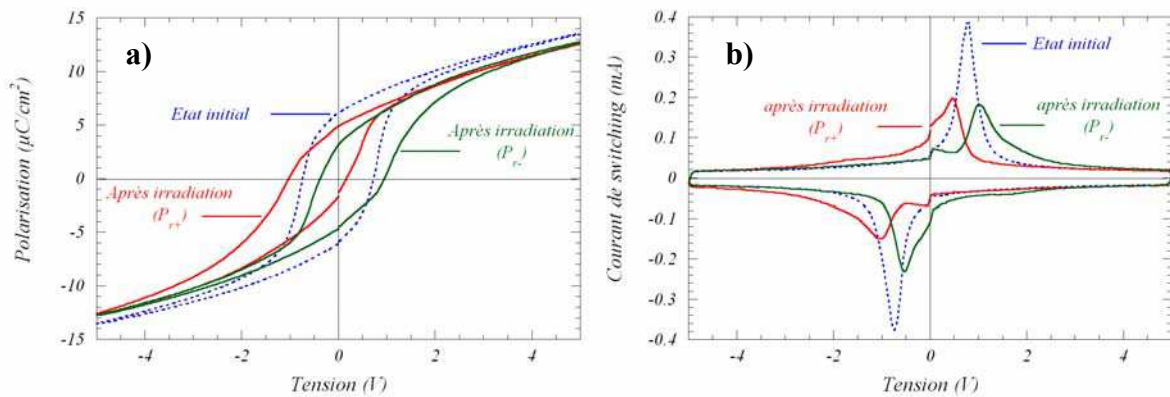
#### 2.1.4.1 Impact de l’état de polarisation : expérience *ex situ*

##### 2.1.4.1.1 Etats de polarisation rémanents

La Figure 2-20 présente les caractéristiques électriques des deux condensateurs prépolarisés positivement (P<sub>r+</sub>) et négativement (P<sub>r-</sub>) qui ont été étudiés par diffraction dans la section 2.1.3.1. Chacun de ces condensateurs a été placé sous faisceau de rayons X pendant environ 3 heures (temps nécessaire pour l’acquisition des diagrammes de diffraction). Sur la Figure 2-20, leur réponse électrique, mesurée après la fermeture du faisceau de rayons X, est comparée à celle d’un échantillon n’ayant pas été soumis au rayonnement X. Il apparaît clairement que l’impact de l’irradiation X diffère selon l’état de prépolarisation rémanent :

- (i) L’état de prépolarisation rémanent est renforcé par le déplacement du cycle d’hystérésis sur l’axe des tensions. Ainsi, un condensateur prépolarisé positivement (respectivement négativement), voit son cycle d’hystérésis et sa réponse en courant se déplacer vers les tensions négatives (respectivement positives). Ceci est en accord avec les résultats présentés par Al shareef *et al.* sur des films de SBT illuminés par UV (Al shareef *et al.*, 1996).

- (ii) L’amplitude du déplacement du cycle d’hystérésis (en valeur absolue) par rapport à l’état initial semble être indépendante de l’état de polarisation rémanente préalablement fixé (à condition que  $|P_{r+}| = |P_{r-}|$ ). Les deux expériences étant menées sur la même durée, il semble que le temps sous irradiation ait un impact direct sur la valeur de ce déplacement.
- (iii) L’état de polarisation initial ne détermine pas seulement la direction du déplacement mais induit aussi un changement dans l’allure des cycles d’hystérésis et des courants de switching. En effet, le déplacement est accompagné d’une perte importante de polarisation et d’une augmentation du tilt du cycle (Figure 2-20-a). Concernant les courants de switching (Figure 2-20-b), on observe une diminution de l’intensité du courant et un élargissement de la distribution.



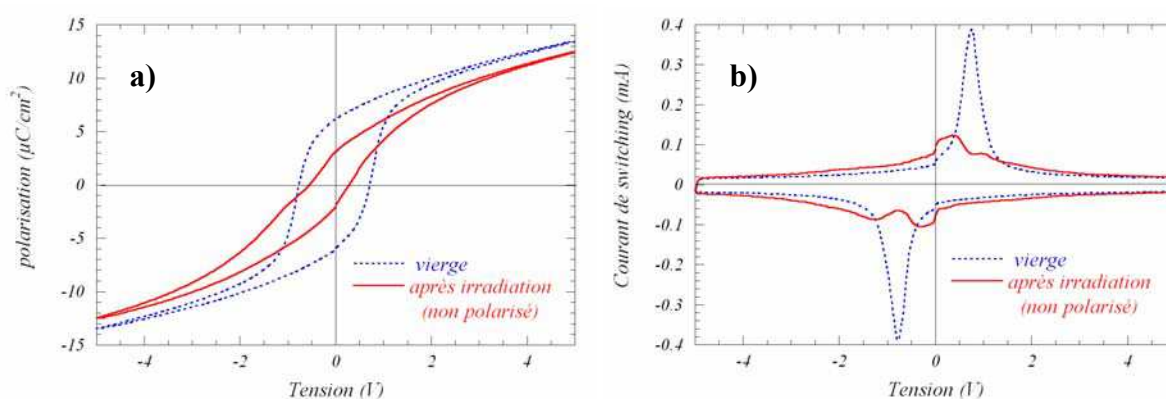
**Figure 2-20** : impact de l’irradiation sur des condensateurs prépolariés : a) cycle d’hystérésis ; b) courant de switching. Expérience effectuée sur la ligne D2AM. Dose absorbée :  $\sim 11$  Mrad.

#### 2.1.4.1.2 Etat non polarisé

La Figure 2-21 présente la réponse électrique (en traits plein rouge) d’un condensateur non polarisé ayant été irradié sur la ligne D2AM pendant 6 heures environ. Cette réponse, mesurée juste après l’irradiation, est comparée à celle d’un échantillon n’ayant pas été soumis à l’irradiation X. Une fois encore, l’effet de l’irradiation est mis en avant. Cependant, cette étude révèle un comportement différent de celui exposé auparavant sur les condensateurs prépolariés :

- (i) Comme dans le cas où le condensateur est prépolarié, l’irradiation induit une diminution de la polarisation et du maximum du pic de courant. De plus, l’irradiation induit un tilt du cycle d’hystérésis.

- (ii) D'autre part, il y a bien, comme dans le cas où le condensateur est prépolarisé, un déplacement du cycle d'hystérésis sur l'axe des tensions mais celui-ci n'est pas aussi important, la largeur du cycle étant considérablement réduite.
- (iii) Enfin, après irradiation, le cycle d'hystérésis présente (Figure 2-21-a) un rétrécissement en son centre. Cette “constriction” peut être interprétée par une subdivision du cycle liée à deux contributions de domaines distinctes. Ce comportement a déjà été observé dans diverses études : après irradiation par des photons de haute énergie sur des monocristaux ferroélectriques de TGS et BaTiO<sub>3</sub> (Chynoweth, 1959 ; Lefkowitz & Mitsui, 1959) ; après RIE (reactive ion etch) sur des films minces de PZT (Lee *et al.*, 1996) ; après implantation d'ions Li<sup>3+</sup> dans des films minces de PZT et de SBT (Angadi *et al.*, 2003). Ce comportement particulier suggère l'existence de plusieurs populations de domaines présentant des champs électriques internes distincts (en effet, l'arrangement en domaines dans un matériau non polarisé est aléatoire). Cette hypothèse est confirmée par l'étude des courants de switching (Figure 2-21-b). En effet, ceux-ci présentent plusieurs pics indiquant le renversement de populations de domaines à des champs électriques différents.

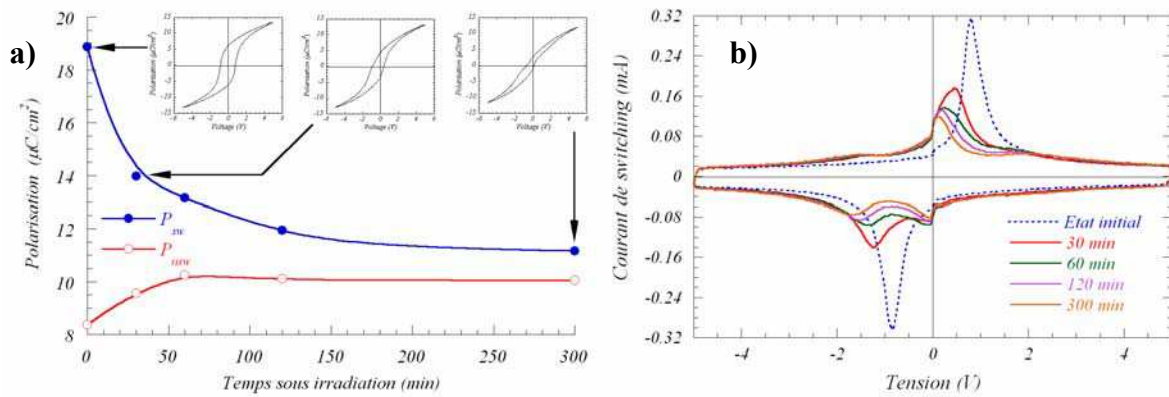


**Figure 2-21** : impact de l'irradiation sur un condensateur non polarisé a) cycle d'hystérésis ; b) courant de switching. Dose absorbée :  $\sim 22$  MRad.

Afin de comprendre, plus en détail, les phénomènes liés au passage de l'état vierge à l'état irradié, l'évolution des caractéristiques électriques avec le temps d'irradiation a été étudiée sur la ligne ID18F. Pour ce faire, quatre condensateurs de même taille ( $0,85 \text{ mm}^2$ ) non polarisés ont été soumis aux rayons X pendant des périodes variant de 30 minutes à 3 heures. Les

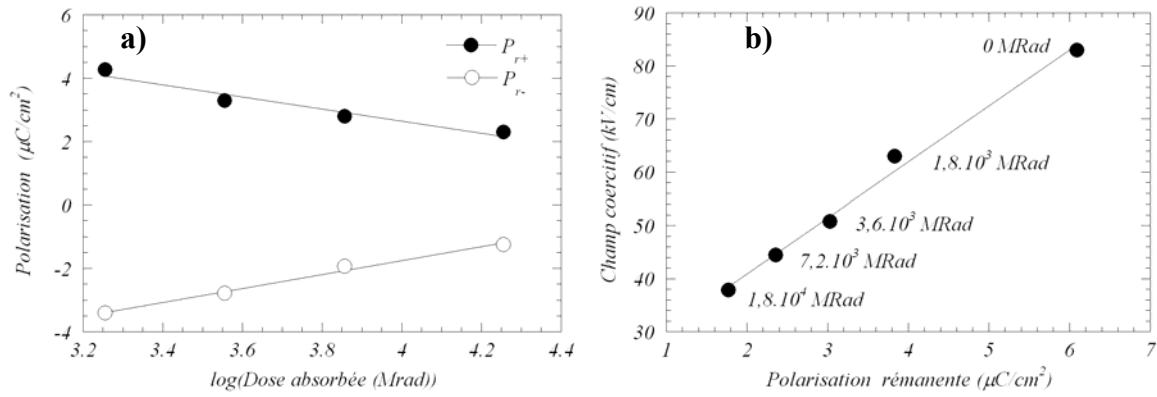


mesures des cycles d’hystérésis dynamiques ont été effectuées quelques jours après irradiation. Comme l’indique la Figure 2-22, une très forte réduction de la polarisation de switching ( $P_{sw}$ ) est associée à une augmentation de la polarisation de non-switching ( $P_{nsw}$ ), les deux polarisations étant semblables après une longue période d’irradiation. Il faut aussi noter que l’évolution dans le temps des deux polarisations suit une loi de type exponentielle. De plus, les observations faites sur la base de la Figure 2-21-a (perte de polarisation et augmentation du tilt du cycle après irradiation) sont confirmées et sont d’autant plus visibles que le temps sous faisceau est long. Concernant les courants de switching, les premières observations faites sur la Figure 2-21-b sont aussi confirmées. En effet, l’évolution des courants de switching montre l’apparition, au cours du temps, de nouveaux pics indiquant la présence de populations de domaines ferroélectriques répondant à des cinétiques de switching différentes.



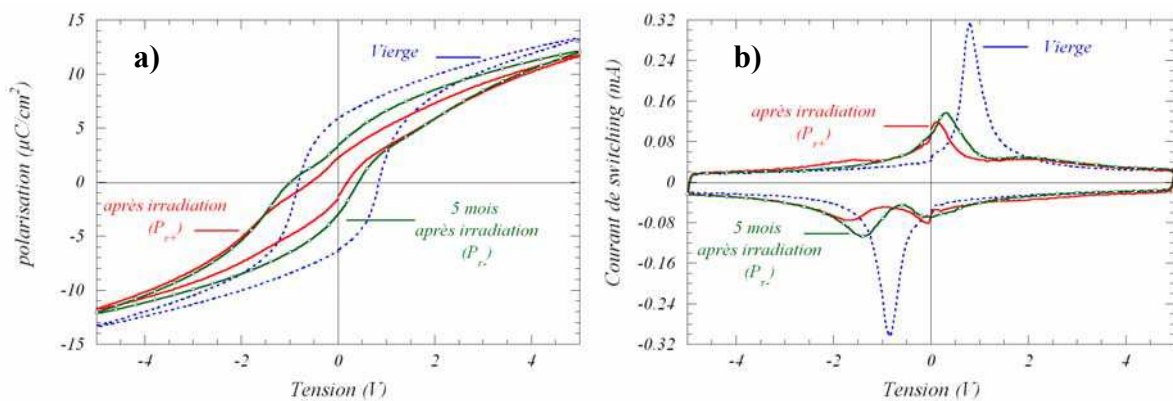
**Figure 2-22 :** (a) évolution des polarisations de switching ( $P_{sw}$ ) et de non-switching ( $P_{nsw}$ ) avec le temps d’irradiation. Les inserts présentent les évolutions des cycles d’hystérésis associés ; (b) évolution correspondante des courants de switching.

Outre ces manifestations visibles sur les cycles d’hystérésis, la Figure 2-23-a montre une variation linéaire des polarisations rémanentes en fonction du logarithme de la dose absorbée par les condensateurs à base de SBT. Il faut noter que le même type de relation est aussi visible sur les tensions coercitives. Ainsi, la Figure 2-23-b présente l’évolution du champ coercitif moyen ( $E_c = (|E_{c+}| + |E_{c-}|)/2$ ) en fonction de la polarisation rémanente moyenne ( $P_r = (|P_{r+}| + |P_{r-}|)/2$ ) des condensateurs ayant absorbé diverses doses de rayons X. Cette figure montre que la variation de champ coercitif moyen est directement corrélée à la polarisation rémanente par la relation :  $P_r = \alpha E_c + \beta$  où  $\alpha = 10,55 \text{ kV.cm}/\mu\text{C}$ .



**Figure 2-23 :** impact de l’irradiation X sur les propriétés électriques des condensateurs Pt/SBT/Pt : a) évolution des polarisations rémanentes positive et négative en fonction du logarithme de la dose absorbée par le condensateur ; b) relation entre polarisation rémanente moyenne ( $P_r = (|P_{r+}| + |P_{r-}|)/2$ ) et champ coercitif moyen ( $E_c = (|E_{c+}| + |E_{c-}|)/2$ ).

Afin d’étudier une éventuelle relaxation temporelle post-irradiation, les caractéristiques électriques des condensateurs irradiés ont été mesurées cinq mois après irradiation. Comme le montre la Figure 2-24 (condensateur irradié pendant 300 minutes), les cycles d’hystérésis et les courants de switching mesurés après cinq mois indiquent une restauration partielle et spontanée des propriétés électriques. En effet, malgré la subsistance de la distorsion du cycle d’hystérésis (Figure 2-24-a), on constate une augmentation globale de polarisation. Sur la Figure 2-24-b, l’analyse des courants de switching positifs permet de mettre en évidence : (i) l’augmentation du maximum du pic ; (ii) la disparition du pic à -2 V ; (iii) la subsistance du pic à 2 V. Ainsi, certains domaines ferroélectriques, dont la cinétique de renversement avait été modifiée par l’irradiation, semblent à nouveau participer au switching.

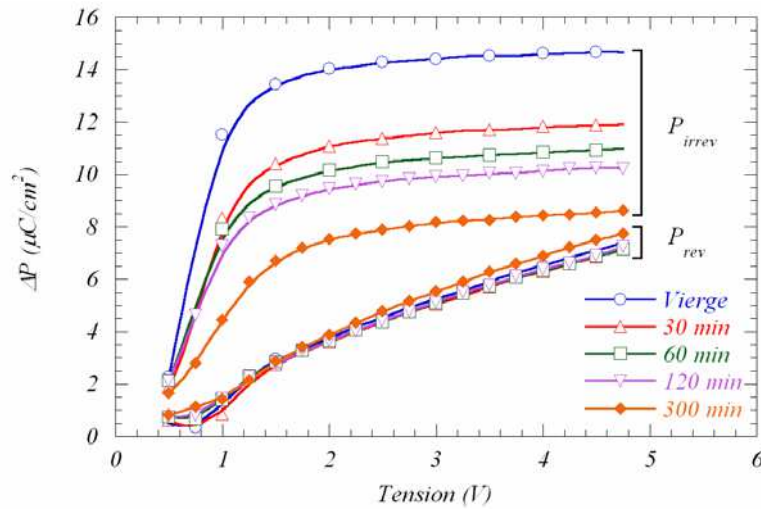


**Figure 2-24 :** évolution, dans le temps, des propriétés électriques du condensateur non polarisé irradié pendant 300 minutes : a) cycles d’hystérésis ; b) courants de switching.

Pour terminer, l’impact de l’irradiation sur les contributions réversible et irréversible de la polarisation a été analysé à l’aide de mesures de “recoils curves” (Bolten *et al.*, 2003). Il

ressort de cette étude (Figure 2-25) que la polarisation réversible demeure inchangée quel que soit le temps d'irradiation. Les “recoils curves” montrent également que la diminution de polarisation associée à l'irradiation est entièrement due à la réduction de la polarisation irréversible, c'est-à-dire à l'aptitude des parois de domaines à se déplacer afin d'assurer le renversement de la polarisation.

D'autre part, à faible tension, la pente de la polarisation irréversible diminue avec le temps d'irradiation. Ceci est en accord avec l'augmentation du tilt du cycle d'hystérésis observé sur la Figure 2-22-a.



**Figure 2-25 :** évolution des contributions réversible et irréversible de la polarisation en fonction du temps d'irradiation.

#### 2.1.4.1.3 Discussion des modèles

Les résultats précédents ont permis de montrer la très forte corrélation entre l'état de polarisation et la réponse électrique après irradiation. Cette dernière sert, en quelque sorte, à “révéler” la structure en domaines présente dans le matériau. Dans ce cadre, trois catégories de manifestations sont associées à l'accélération du vieillissement par l'irradiation :

- (i) déplacement du cycle d'hystérésis sur l'axe des tensions (phénomène d'imprint). Ce déplacement dépend de l'arrangement en domaines. En effet, un condensateur ayant un arrangement privilégié de domaines (prépolarisation) présente un déplacement du cycle d'hystérésis plus important que celui observé sur un condensateur non polarisé (présentant un arrangement aléatoire de domaines).
- (ii) diminution globale de la polarisation et modification des courants de switching associés.
- (iii) augmentation du tilt du cycle d'hystérésis.

Même si ces trois manifestations mettent en exergue le rôle du piégeage de charges dans le matériau, la première est plutôt apparentée à un phénomène d’imprint alors que les deux autres sont plutôt associées au phénomène de fatigue. Ainsi, l’objectif principal des prochains paragraphes est de donner, en accord avec les mécanismes d’imprint et de fatigue détaillés dans le chapitre 1, des premiers arguments permettant d’identifier les éventuelles origines physiques de ces trois manifestations. Il apparaît donc nécessaire de discuter les modèles proposés dans la littérature pour expliquer les phénomènes d’imprint et de fatigue apparaissant suite à des sollicitations électriques et radiatives.

- *Déplacement du cycle d’hystérésis*

Le groupe de Dimos *et al.* a beaucoup étudié les mécanismes de dégradation associés à une illumination UV dans les matériaux PZT et SBT. Leurs travaux ont mis en avant le rôle joué par le piégeage de charges électroniques (induites par l’illumination) dans le matériau ferroélectrique. Ils attribuent ainsi le déplacement du cycle d’hystérésis à un piégeage de porteurs de charge au niveau des interfaces entre le film ferroélectrique et les électrodes. Dans le cadre de l’effet de “bulk screening” (cf. paragraphe 1.2.1.3), ce piégeage est favorisé afin de compenser le champ de dépolarisation résiduel (Al shareef *et al.*, 1996 ; Dimos *et al.*, 1994). Les charges ainsi piégées (électrons ou trous pour SBT) stabilisent l’état en domaine et induisent le déplacement du cycle d’hystérésis. D’autre part, dans le cas de SBT, il a été montré (Al shareef *et al.*, 1996) que, à l’inverse de PZT (Warren *et al.*, 1995 ; Warren *et al.*, 1996a), l’imprint induit optiquement (irradiation UV) est plus important que celui induit thermiquement. Cette observation a permis de négliger le rôle joué par les dipôles (“defect dipoles”) associés aux lacunes d’oxygène, celles-ci ayant peu d’influence dans SBT.

Concernant les expériences menées sur SBT sous irradiation X, les mêmes constats que ceux de Dimos *et al.* peuvent être faits. On peut donc aussi considérer le piégeage de porteurs de charges au niveau des interfaces comme l’un des facteurs induisant un déplacement du cycle d’hystérésis. De plus, la restauration partielle et spontanée (Figure 2-24) de la polarisation dans le temps vient appuyer cette hypothèse. En effet, ces résultats montrent que la température ambiante fournit assez d’énergie d’origine thermique pour assister le dépiégeage des porteurs de charge, laissant ainsi présager d’un faible piégeage initial.

- *Basculement du cycle d’hystérésis*

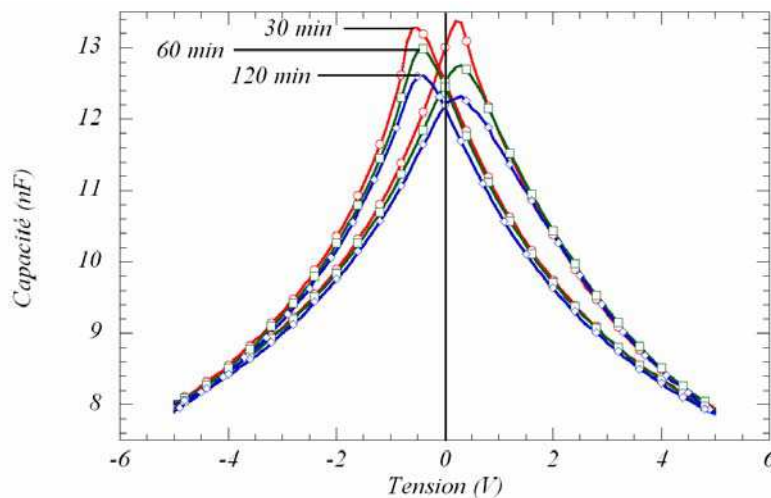
Comme cela a été détaillé dans le paragraphe 1.2.2.1., Tagantsev *et al.* (Tagantsev *et al.*, 1995) et Robels *et al.* (Robels *et al.*, 1995) ont attribué le basculement du cycle d’hystérésis à

la présence d’une couche passive entre le ferroélectrique et les électrodes. Selon Tagantsev *et al.*, c’est l’augmentation de l’épaisseur de cette couche diélectrique au détriment de la couche ferroélectrique qui engendre le basculement du cycle d’hystérésis. En suivant cette approche, il est possible d’attribuer le basculement progressif du cycle d’hystérésis à la croissance (accélérée par l’irradiation) d’une couche passive dans les condensateurs de Pt/SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>/Pt.

- Perte de polarisation

La perte de polarisation est usuellement attribuée à deux types d’origines physiques (cf. paragraphe 1.2.2.1) : l’ancrage des parois de domaines dans l’épaisseur du film et l’inhibition du processus de nucléation/croissance de domaines aux interfaces. Afin de tenter de distinguer ces deux scénarii, des caractéristiques C-V ont été mesurées sur les échantillons non polarisés et irradiés sur la ligne ID18F. La Figure 2-26 présente les évolutions des courbes C-V en fonction du temps sous faisceau. Ces dernières suivent une allure classique en forme d’ailes de papillon mais plusieurs observations peuvent être faites :

- (i) Diminution significative des maxima de la capacité avec le temps sous faisceau ;
- (ii) Pas d’influence de l’irradiation sur la capacité mesurée à fort champ électrique ;
- (iii) Faible déplacement global le long de l’axe des tensions (phénomène d’imprint) ;
- (iv) L’intégrale des courbes C-V ne varie pas avec le temps d’irradiation, c’est-à-dire que la contribution réversible de la polarisation reste inchangée (en accord avec les “recoil curves” présentées sur la Figure 2-25).



**Figure 2-26 :** évolution des caractéristiques C-V avec le temps d’irradiation. Ces mesures ont été effectuées de - 5 V à +5 V (tension alternative d’amplitude 15 mV et de fréquence de 80 kHz).

En ce qui concerne les mécanismes associés à la perte de polarisation due à l'irradiation, les deux premières observations permettent de pencher plutôt en faveur d'un mécanisme d'interface. En effet, comme cela a été décrit dans la partie 1.2.2.1, d'après Colla *et al.*, le mécanisme d'inhibition du processus de nucléation/croissance de germes aux interfaces conduit à un arrangement en domaines de tailles relativement importantes. Dès lors, la densité de parois de domaines contribuant à la réponse C-V est plus faible et explique la diminution globale de la capacité maximale. En revanche, à fort champ électrique appliqué, dans le cas où l'ancrage des parois de domaines est mis en jeu, un grand nombre de parois contribue, par recourbement, à la capacité. Ce mécanisme se manifeste par une augmentation de la capacité à fort champ ce qui n'est pas observé sur la réponse C-V présentée sur la Figure 2-26.

- *Constriction du cycle d'hystérésis pour les condensateurs non polarisés*

Un dernier point, uniquement relatif à l'étude des condensateurs non polarisés, n'a été abordé que partiellement dans cette discussion. Il s'agit de la constriction du cycle d'hystérésis en son centre. Le modèle d'imprint local (Shur *et al.*, 2001), généralement proposé pour interpréter le phénomène de fatigue (partie 1.2.2.1), peut être utilisé pour expliquer ce phénomène mais aussi la perte de polarisation observée. En effet, dans cette théorie, l'échantillon fatigué est subdivisé en différentes régions présentant chacune un champ électrique interne correspondant à un imprint local. En conséquence, l'état fatigué est caractérisé par la somme de trois contributions (Tagantsev *et al.*, 2001) : l'une correspondant à un échantillon vierge, les deux autres à des échantillons “imprimés” positivement et négativement. Ceci se manifeste, dans la réponse en courant, par l'apparition et le déplacement de différents pics, et, dans la boucle P-V, par la constriction du cycle d'hystérésis. Il faut aussi noter que dans ce modèle, les charges d'écrantage piégées dans l'épaisseur de la couche ferroélectrique peuvent favoriser localement l'ancrage des parois de domaines ainsi que l'inhibition de la nucléation de nouveaux domaines.

Dans le cas des condensateurs Pt/SBT/Pt non polarisés, les manifestations décrites par le modèle de Shur *et al.* sont observées et accentuées par l'irradiation. En effet, les courants de switching sont caractérisés par l'apparition et le déplacement de divers pics avec le temps d'irradiation. Ceci est également visible sur les courbes C-V (Figure 2-26) où on constate un écart (croissant avec l'irradiation) de hauteur entre les capacités maximales positive et négative. Ainsi, le modèle d'imprint local semble bien adapté pour décrire la dégradation du cycle d'hystérésis associée à l'irradiation de condensateurs non polarisés. Le resserrement

progressif du cycle d’hystérésis peut être interprété en terme d’augmentation du nombre de domaines gelés, présentant une forte unipolarité, dans l’épaisseur du matériau.

#### **2.1.4.1.4 Conclusion**

Les résultats présentés ont permis de mettre en évidence l’impact de l’irradiation X sur les propriétés électriques des condensateurs ferroélectriques. Cet impact se manifeste différemment selon l’arrangement en domaines présent dans le film mince avant l’irradiation. Néanmoins, trois manifestations principales apparaissent : un déplacement du cycle d’hystérésis, un basculement du cycle et une perte de polarisation. Différents modèles ont été discutés et il semble que l’irradiation induise à la fois des phénomènes aux interfaces (piégeage de charges aux interfaces, croissance d’une couche passive, inhibition du processus de nucléation/croissance de domaines aux interfaces) mais aussi dans l’épaisseur du matériau ferroélectrique (apparition et croissance de domaines gelés). Dans tous les cas de figure, l’irradiation permet de révéler la structure en domaines, celle-ci étant liée à l’histoire antérieure du condensateur (étapes d’élaboration, stress électriques...).

#### **2.1.4.2 Dégradation et restauration des propriétés de switching sous irradiation : expérience *in situ***

Afin de compléter les expériences *ex situ*, le dispositif expérimental présenté dans la Figure 2-17 a été utilisé pour mesurer la variation des propriétés ferroélectriques sous irradiation. Dans ces mesures *in situ* les pointes conductrices étaient connectées aux électrodes supérieure et inférieure pendant l’irradiation et permettaient, à la fois, d’appliquer un stress électrique et de mesurer l’évolution des propriétés de switching. Ainsi, les cinétiques de dégradation ont été mesurées en appliquant aux bornes du condensateur un champ électrique externe continu. De plus, en relation avec la section 2.1.3.2 la restauration des propriétés électriques a été constatée par application de pulses bipolaires sous irradiation.

##### **2.1.4.2.1 Cinétique de dégradation sous irradiation**

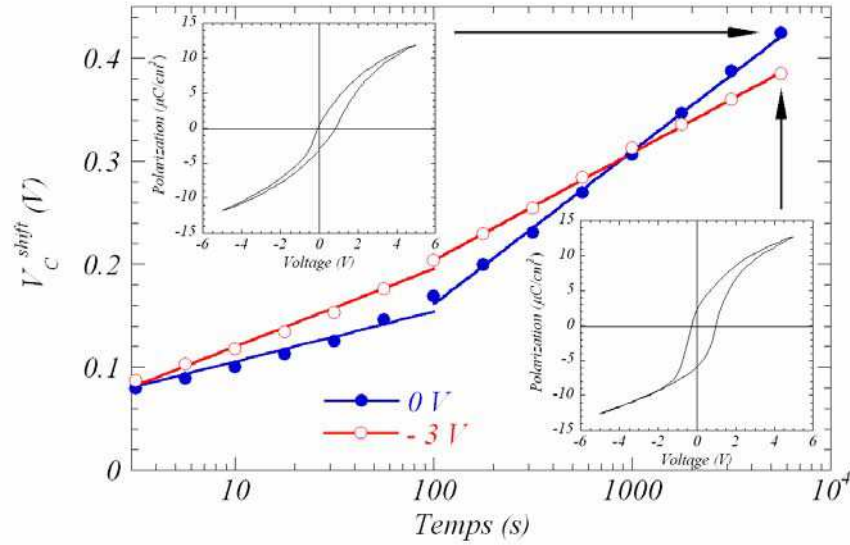
Les cinétiques de dégradation des propriétés électriques sous rayons X ont été étudiées sur la ligne D2AM en appliquant deux tensions continues différentes (0 V et -3 V) pendant 90 minutes. Durant ces expériences, la modification de la réponse électrique des condensateurs a été suivie par l’intermédiaire des cycles d’hystérésis dynamiques (mesurés trois fois par décade). Il faut donc noter que la cinétique de vieillissement “naturel” (tension continue de 0

V) est relative à l'état de polarisation dans lequel se retrouve le condensateur après la mesure du cycle d'hystérésis dynamique, *i.e.*  $P_r$ . En revanche, dans le cas où une tension continue de -3 V est appliquée, la polarisation est pratiquement saturée (cf. paragraphe 2.1.2.1.1).

La Figure 2-27 présente l'évolution du déplacement ( $V_c$  shift) du cycle d'hystérésis avec le temps d'irradiation. De plus, les cycles d'hystérésis mesurés après 90 minutes d'exposition sont présentés en insert. Sur la base de cette figure, plusieurs observations peuvent être faites :

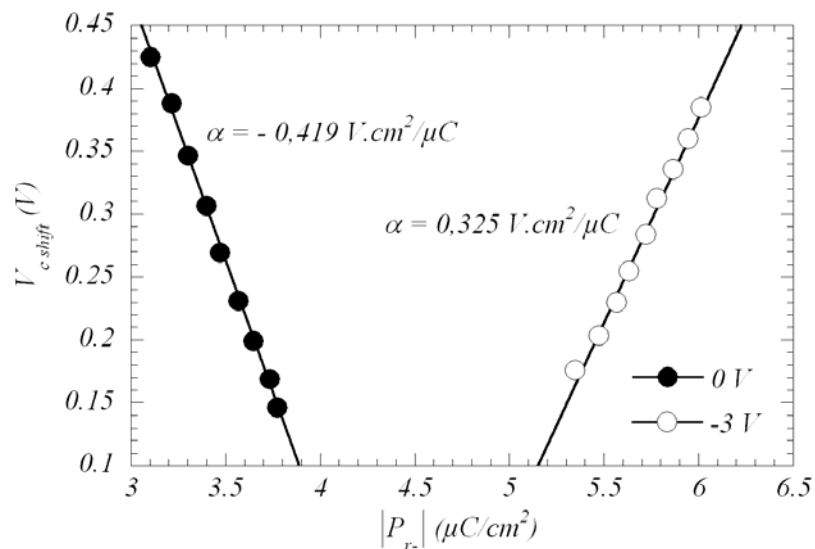
- (i) Les cinétiques de dégradation à 0 V et -3 V sont très différentes. En effet, dans les 100 premières secondes, conformément aux remarques faites dans la section 2.1.2.3, le déplacement du cycle d'hystérésis est accentué par l'application d'une tension continue aux bornes du condensateur. Le phénomène s'inverse après une centaine de secondes puisque la cinétique de dégradation du matériau non soumis à une tension continue est plus rapide. Cependant, ces cinétiques continuent à suivre des lois logarithmiques. Après 90 minutes, un déplacement de 0,42 V est atteint sans tension alors qu'il n'est que de 0,38 V lorsque l'irradiation est associée à une tension continue de -3 V.
- (ii) Les cycles d'hystérésis après irradiation présentent des allures très différentes dans les deux cas. En effet, lorsque l'irradiation agit seule, on retrouve les phénomènes signalés dans la section 2.1.4.1.1 à savoir, un déplacement du cycle, une perte de polarisation et un basculement du cycle d'hystérésis. En revanche, dans le cas où l'accélération du vieillissement est effectuée sous une tension de -3 V, le déplacement du cycle d'hystérésis n'est accompagné d'aucun basculement ni de perte de polarisation (spécialement visible sur  $P_r$ ). Dans ce cas précis, on peut parler de phénomène d'imprint.





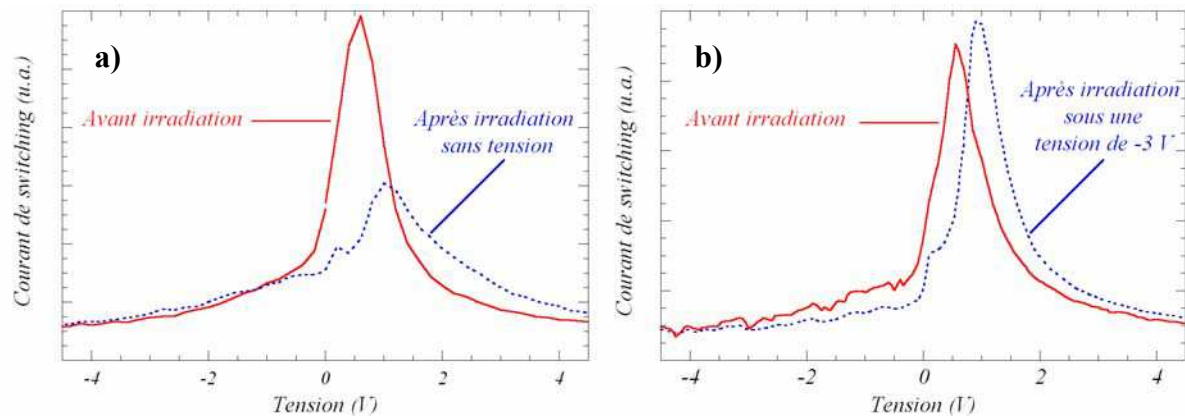
**Figure 2-27 :** cinétiques d'accélération du vieillissement sous irradiation : évolution du déplacement du cycle d'hystérésis en fonction du temps d'irradiation avec tension continue et sans tension continue. Chaque cinétique est ajustée par 2 lois logarithmiques (avant et après 100 secondes). Les inserts comparent les cycles d'hystérésis après 90 minutes sous irradiation.

D'après les travaux de Warren *et al.* (Warren *et al.*, 1996b), il est possible d'établir une relation de linéarité entre la polarisation rémanente ( $|P_r|$ ) et le déplacement du cycle d'hystérésis ( $V_{cshift}$ ) sous irradiation X (Figure 2-28). Néanmoins, selon Warren *et al.*, l'imprint est d'autant plus important que la polarisation rémanente du matériau est grande. Ceci est en accord total avec les mesures d'imprint à -3 V. Cependant, cet argument n'est pas valable dans le cas de la cinétique de dégradation à 0 V. Ceci provient du fait que le déplacement du cycle ne s'effectue pas à largeur de cycle constante. Ainsi, les mécanismes physiques à l'origine des deux dégradations sont nécessairement différents.



**Figure 2-28 :** relation entre  $V_{cshift}$  et  $|P_r|$  pour différents temps sous irradiation à 0 V et -3 V.

Afin d’appréhender les mécanismes physiques mis en jeu dans les deux cinétiques, les réponses en courants (courants positifs) avant et après l’irradiation ont été comparées (Figure 2-29). Là encore la distinction entre les deux cinétiques est frappante. Dans la Figure 2-29-a l’irradiation provoque diminution drastique de l’intensité du pic de courant, un déplacement le long de l’axe des tensions et un élargissement de la distribution en courant. En revanche, sur la Figure 2-29-b le pic de courant est simplement déplacé vers les tensions positives avec une légère augmentation de son maximum.



**Figure 2-29 :** comparaison des courants de switching positifs avant et après irradiation : (a) dégradation “naturelle” sans application de tension continue aux bornes du condensateur ; (b) effet combiné de l’irradiation et d’une tension continue de -3 V.

Afin d’analyser ces différences de comportement, il convient de prendre en compte les configurations en domaines distinctes dans les deux cas (Tableau 2-4) :

- (i) Comme cela a été dit précédemment, la cinétique de dégradation à 0 V est relative à l’effet de l’irradiation sur un condensateur placé dans un état de polarisation rémanente. Même si celui-ci correspond à un arrangement privilégié en domaines, un grand nombre de parois de domaines est présent puisqu’il subsiste des domaines d’orientations différentes. L’irradiation induit donc un piégeage de charges aux interfaces et aux parois de domaines. Dans ce cas précis, les modifications électriques liées à la dégradation des propriétés sont proches de celles observées dans les expériences *ex situ* sur condensateur prépolarisé (paragraphe 2.1.4.1.1).
- (ii) En revanche, lorsqu’une tension continue de -3 V est appliquée, la polarisation est saturée dans le matériau (cf. Figure 2-6). L’arrangement en domaines peut ainsi être considéré comme quasi-monodomaine (peu de parois subsistent). Dans ce cas, le mécanisme de piégeage de charges au

niveau des interfaces est largement majoritaire (Al shareef *et al.*, 1996 ; Dimos *et al.*, 1994). Ceci se manifeste uniquement par un déplacement du cycle d’hystérésis (phénomène d’imprint).

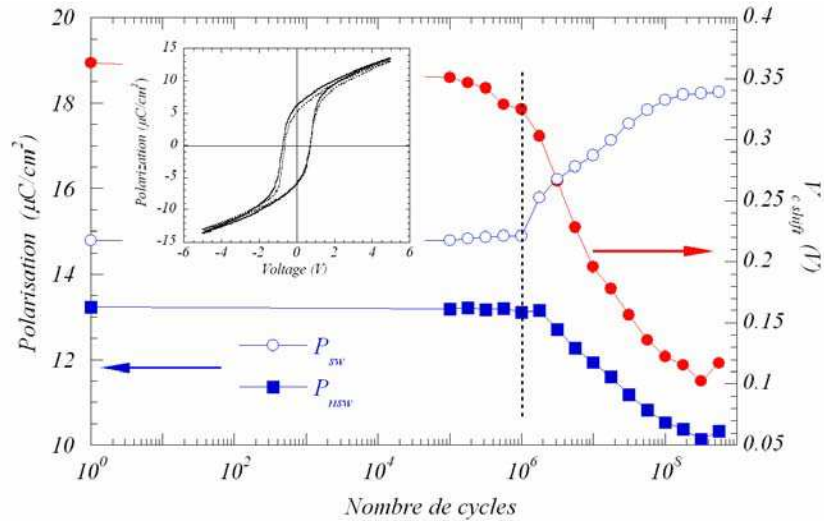
	<i>Irradiation à 0 V</i>	<i>Irradiation à -3 V</i>
<i>État de polarisation</i>	$P_{r-}$	$P_{\max-}$
<i>Configuration en domaines ferroélectriques</i>	beaucoup de parois de domaines	quasi-monodomaine
<i>Mécanismes physiques mis en jeu</i>	piégeage de charges aux interfaces et aux parois de domaines	piégeage de charges aux interfaces
<i>Manifestation électrique</i>	déplacement du cycle d’hystérésis et diminution de polarisation	déplacement du cycle d’hystérésis

**Tableau 2-4 :** impact de l’irradiation X sur les condensateurs Pt/SBT/Pt soumis à une tension continue de 0 V et -3 V : relation entre la structure en domaines et la réponse électrique.

#### 2.1.4.2.2 Restauration de la polarisation par cyclage sous irradiation

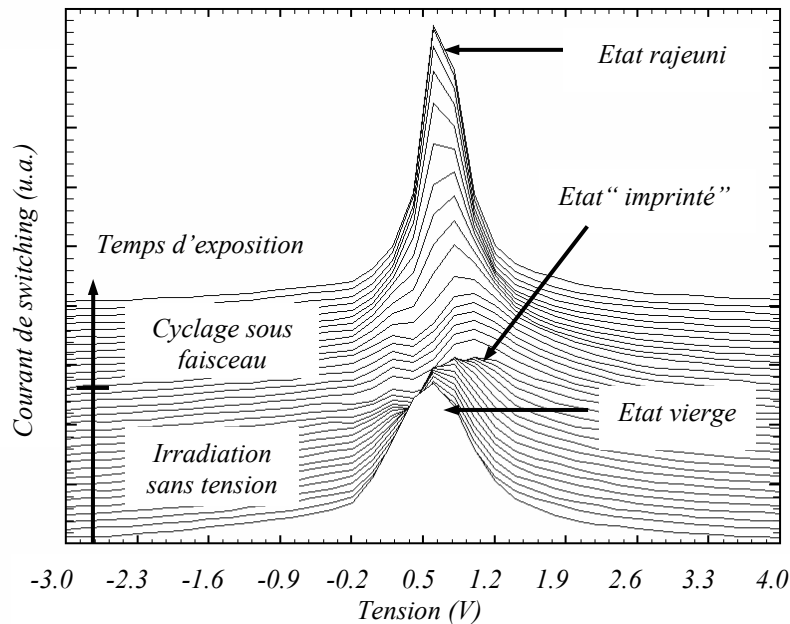
Conformément aux résultats électriques présentés dans la section 2.1.3.2, la restauration de la polarisation a été étudiée sur le condensateur dégradé sous irradiation à 0 V. Pour ce faire, un cyclage carré d’amplitude crête à crête de 6 V et de fréquence 100 kHz a été appliqué aux bornes du condensateur pendant l’irradiation. Les cycles d’hystérésis dynamiques ( $\pm 5$  V, 100 Hz) ont été mesurés trois fois par décade. Il faut noter que, pour des contraintes liées au système de mesure, l’ouverture du faisceau de rayons X n’a été possible qu’après  $10^6$  cycles. Comme le montre la Figure 2-30, une restauration importante des polarisations de switching et de non-switching est observée sous l’effet combiné du cyclage et de l’irradiation. Comme dans la Figure 2-19, trois étapes se succèdent :

- (i) Dans l’état initial,  $P_{sw}$  et  $P_{nsw}$  sont très proches. Le seul effet du cyclage ne permet pas de recouvrer de la polarisation.
- (ii) A l’ouverture du faisceau de rayons X, une séparation très importante de  $P_{sw}$  et  $P_{nsw}$  est observée. Cette étape est accompagnée d’une diminution du déplacement du cycle d’hystérésis. Après  $2.10^8$  cycles, seulement 0,1 V de déplacement en tension est observé.
- (iii) Après  $2.10^8$  cycles, la restauration de la polarisation est complète (cf. insert de la Figure 2-30) et, peu à peu, le phénomène de fatigue apparaît.



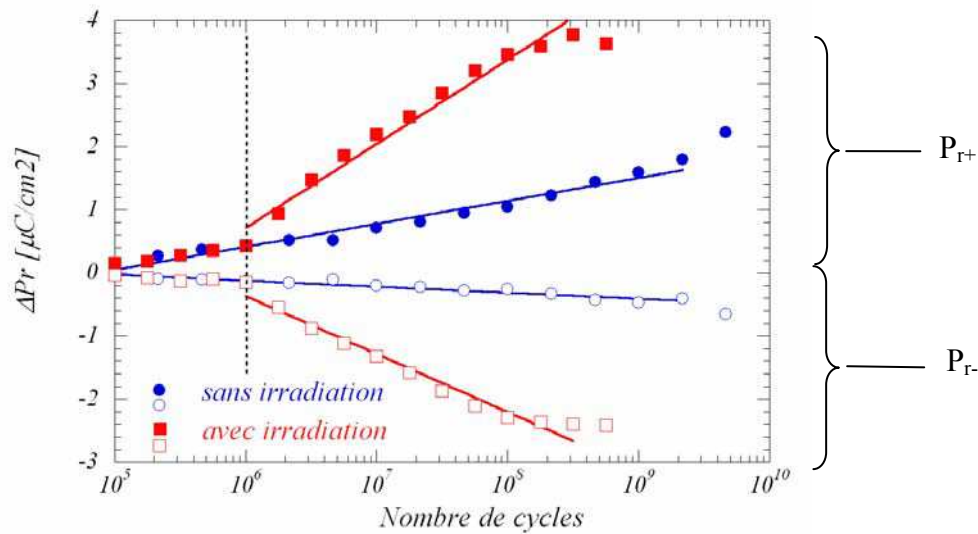
**Figure 2-30 :** restauration des polarisations de switching ( $P_{sw}$ ) et de non switching ( $P_{nsw}$ ) sous l'action conjuguée du cyclage ( $\pm 3V$ , 100 kHz) et de l'irradiation. Le trait en pointillés indique l'ouverture du faisceau de rayons X. L'insert compare les cycles d'hystérésis du condensateur vierge et du condensateur après irradiation et rajeunissement.

La Figure 2-31 présente l'évolution du courant de switching positif mesuré depuis l'état vierge (avant irradiation) jusqu'à l'état “rajeuni”. Comme cela a été dit dans la section précédente, l'allure du courant change notablement durant la première période (irradiation sans application de tension continue) : diminution du maximum du pic, élargissement de la distribution du courant et déplacement du pic de courant vers les tensions positives. A l'inverse, durant la période de cyclage sous faisceau, le maximum du courant augmente et s'accompagne d'une diminution du déplacement et d'un rétrécissement de la distribution de courant.



**Figure 2-31 :** évolution du courant de switching positif pendant les étapes de vieillissement et de restauration sous irradiation.

La restauration de la polarisation assistée par le cyclage et l’irradiation montre que le piégeage de charges au niveau des interfaces et aux parois de domaines est relativement faible. Cette observation est totalement en accord avec des résultats reportés dans la littérature sur des condensateurs à base de SBT (Dimos, 1996 ; Zhang, 2001). De plus, la Figure 2-32 présente l’évolution de  $\Delta P_r = P_r - P_{r \text{ initial}}$  en fonction du nombre de cycles avec ou sans irradiation X. Cette figure montre que l’irradiation pendant le cyclage est absolument nécessaire pour recouvrer totalement la polarisation. En effet, les essais de rajeunissement sans irradiation ont montré une cinétique de restauration des propriétés beaucoup plus lente. Ainsi, l’effet supplémentaire de l’irradiation pendant le cyclage est probablement lié à la recombinaison des nouvelles charges photo-induites avec les charges préalablement piégées dans le film. Dans tous les cas de figure, le cyclage sous faisceau conduit à la compétition entre le dépiégeage de charges (conduisant au rajeunissement) et le piégeage de charges assisté par le champ électrique et associé au phénomène de fatigue. Ainsi, dans le cas où le cyclage n’est pas associé à l’irradiation, il est probable que le phénomène de fatigue prenne l’avantage sur celui de rajeunissement avant même que ce dernier soit achevé.



**Figure 2-32 :** restauration des propriétés électriques avec (carrés) ou sans (ronds) irradiation. L’évolution ( $\Delta P_r$ ) des polarisations rémanentes positives et négatives est représentée en ramenant la valeur initiale des polarisations à zéro. Le trait en pointillés indique l’ouverture du faisceau de rayons X lorsque le rajeunissement est assisté par l’irradiation.

#### 2.1.4.3 Conclusion

Cette étude de l'impact de l'irradiation X sur les propriétés électriques des condensateurs Pt/SBT/Pt a permis de mettre en évidence plusieurs phénomènes :

- (i) Quel que soit le condensateur étudié, l'irradiation semble accélérer les mécanismes physiques responsables de la dégradation des propriétés électriques. Le rôle du piégeage des charges induites par l'irradiation dans le film (à l'interface ou dans l'épaisseur de la couche) a été mis en évidence.
- (ii) Les mécanismes mis en jeu lors de l'accélération du vieillissement sous irradiation dépendent, assurément, de l'état de polarisation du condensateur (non polarisé, polarisation rémanente ou polarisation à saturation). Ce second point montre que l'effet de l'irradiation et le piégeage des défauts associés dépendent de l'arrangement en domaines ferroélectriques. Il ressort que la réponse électrique après l'irradiation dépend en grande partie de l'histoire du condensateur.
- (iii) Le dernier paragraphe a démontré la possibilité, grâce à un protocole clairement établi, de retrouver, en grande partie, les propriétés électriques d'un condensateur dégradé. La restauration de la polarisation sous l'effet combiné de l'irradiation et du cyclage électrique montre que le phénomène de fatigue peut être considéré comme une compétition entre le piégeage et le dépiégeage de charges aux parois de domaines et aux interfaces.

Plus généralement, cette étude permet de conclure que l'irradiation accélère les cinétiques de dégradation et de restauration des propriétés électriques par la création de charges photo-induites dans le matériau. L'irradiation sert, en quelque sorte, de “révélateur” de l'arrangement en domaines au sein du matériau ferroélectrique.

#### 2.1.5 Bilan de l'étude des films minces de SBT

L'association d'analyses électriques et microstructurales sur les condensateurs élémentaires Pt/SBT/Pt a permis de caractériser les échantillons avant leur intégration au sein d'architectures plus complexes. Plusieurs faits marquants peuvent être dégagés de ces études :

- (i) Les études électriques et structurales ont prouvé la très bonne qualité des condensateurs à base de SBT élaborés à l'IMEC. En effet, les analyses par microscopie électronique à transmission et par diffraction de rayons X à haute résolution attestent la maîtrise des étapes d'élaboration. D'autre part, la

symétrie des cycles d’hystérésis et la relativement bonne résistance aux sollicitations électriques sont des résultats prometteurs quant à l’intégration de ces condensateurs dans une architecture silicium submicronique.

- (ii) Par diffraction de rayons X à haute résolution, il a été possible de discerner les deux états de polarisation rémanente. De plus, une étude préliminaire en fonction du nombre de cycles de renversement de polarisation a été menée afin de corréler les comportements électrique et microstructural. Cependant, même si des premières tendances ont été données, les expériences conduites à ce jour ne permettent pas d’associer, sans ambiguïté, le phénomène de fatigue électrique à une évolution microstructurale au sein de la couche mince de SBT.
- (iii) Enfin, l’étude de l’irradiation X, comme révélateur de la structure en domaines ferroélectriques et comme facteur accélérant le vieillissement, a permis de mieux appréhender les mécanismes physiques microscopiques à l’origine de la dégradation des propriétés électriques des condensateurs Pt/SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>/Pt.

## 2.2 Condensateurs élémentaires à base de PZT

Dans le cadre d’une collaboration initiée en 2001 entre le laboratoire L2MP et l’équipe de V. Ya. Shur de l’Université d’Ekaterinbourg en Russie, des études sur des condensateurs élémentaires à base de PZT ont été menées. Celles-ci avaient pour but principal de relier l’évolution des propriétés électriques (associée à la fatigue en particulier) à des modifications microstructurales au sein du matériau ferroélectrique en couche mince. En effet, les fortes polarisations (liées à des distorsions structurales importantes) et la possibilité d’orienter les couches selon une direction privilégiée laissent supposer que l’étude des condensateurs à base de PZT puisse apporter des résultats plus significatifs que ceux obtenus sur les condensateurs à base de SBT. Pour ce faire, des expériences de diffraction de rayons X à haute résolution ont été menées sur deux échantillons de compositions différentes. L’un a été étudié au Laboratoire pour l’Utilisation du Rayonnement Electromagnétique (LURE – Orsay) et l’autre à l’ESRF. Pour la seconde composition, l’effet de l’irradiation X sur l’évolution des propriétés électriques a également été étudié. Il faut toutefois noter que ces études s’inscrivent dans un cadre de recherche plus “amont” que celles des condensateurs de SBT car,

contrairement aux échantillons élaborés à l'IMEC, les films de PZT étudiés dans ce chapitre n'ont pas vocation à être intégrés dans une architecture silicium submicronique.

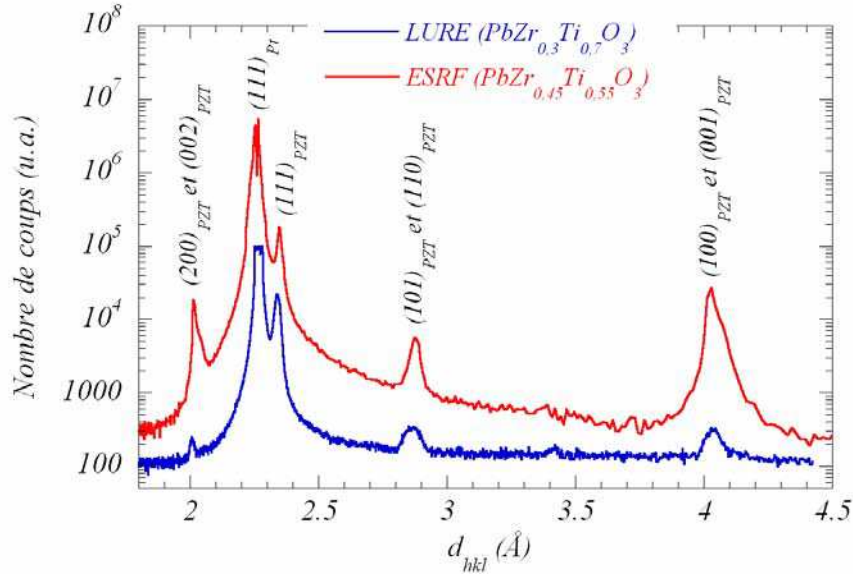
### 2.2.1 Nature des échantillons

Des études ont été menées sur des couches de PZT de 150 nm d'épaisseur obtenues par procédé sol – gel et déposées par spin-coating sur des substrats conducteurs Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si. Le procédé consiste à effectuer successivement trois dépôts avec une pyrolyse de 2 minutes à 400°C entre chaque dépôt. Après le troisième dépôt, la cristallisation du film de PZT est obtenue par une calcination de 5 minutes à 700°C. Les films minces sont ensuite recouverts par des plots de Pt faisant office d'électrode supérieure (Shur *et al.*, 2001a). Comme précisé précédemment, deux compositions ont été étudiées par diffraction de rayons X. Dans le premier cas, les couches de PZT avaient une composition riche en titane, *i.e.* PbZr<sub>0,3</sub>Ti<sub>0,7</sub>O<sub>3</sub>, et cristallisaient dans une structure de symétrie quadratique (cf. paragraphe 1.1.2.4). Ces condensateurs, ont été étudiés sur la ligne Wiggler DW22 du LURE (longueur d'onde de 0,694 Å). Dans un second temps, des films minces de composition PbZr<sub>0,45</sub>Ti<sub>0,55</sub>O<sub>3</sub> (*i.e.* composition dans la zone morphotropique) ont été étudiés sur la ligne D2AM de l'ESRF (longueur d'onde de 0,772 Å). Lors de cette campagne d'expériences, l'influence de l'irradiation X sur l'évolution des propriétés électrique a également été analysée.

#### 2.2.1.1 Caractérisation structurale

La Figure 2-33 présente une comparaison entre les diagrammes de diffraction enregistrés en mode réflexion sur les deux échantillons de PZT. Dans les deux cas de figure, les diagrammes de diffraction indiquent que les couches de PZT, déposées sur une électrode de platine texturée [111] présentent également une texture [111]. En effet, dans le cas d'une poudre de PZT non texturée, le doublet (101)/(110) est nettement plus intense que la raie (111). Comme cela a été montré par D.J. Wouters et son équipe, l'orientation de la couche de PZT est fortement corrélée à la nature du substrat : ainsi, lorsque la couche PZT est déposée sur un substrat de Pt/Ti, le film présente une texture (111) (Willems *et al.*, 1995 ; Wouters & Maes, 1996). Néanmoins, la Figure 2-33 montre que l'importance de cette texture dépend des échantillons étudiés. En effet, les rapports d'intensité entre les raies de diffraction (111) et (200) sont très différents selon la composition. Ainsi, dans le cas du PbZr<sub>0,3</sub>Ti<sub>0,7</sub>O<sub>3</sub>, ce rapport est environ égal à 90 alors qu'il n'est que de 10 dans le cas du PbZr<sub>0,45</sub>Ti<sub>0,55</sub>O<sub>3</sub>.



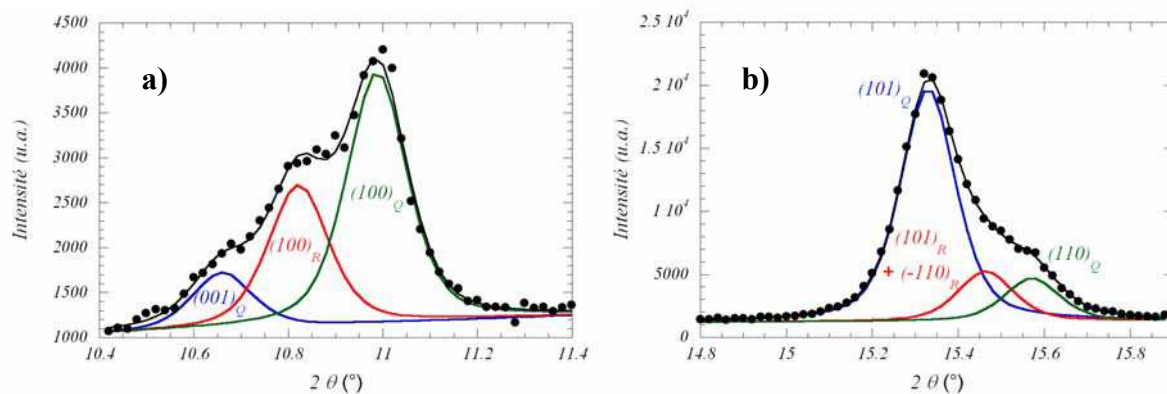


**Figure 2-33 :** comparaison des diagrammes de diffraction de  $\text{PbZr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_3$  (DW22 – LURE) et de  $\text{PbZr}_{0.45}\text{Ti}_{0.55}\text{O}_3$  (D2AM – ESRF). Afin de pouvoir comparer les diagrammes, les intensités diffractées sont reportées en fonction des distances inter-réticulaires ( $d_{hkl}$ ).

Le but premier des études présentées dans ce chapitre était d’analyser les variations structurales associées à la fatigue des condensateurs à base de PZT. Dès lors, quelques précautions sur le protocole expérimental utilisé et la méthode d’analyse des évolutions microstructurales ont été prises :

- (i) Compte tenu des faibles dimensions des condensateurs ( $0,87 \text{ mm}^2$ ), il a été nécessaire de travailler en transmission (le faisceau traversant l’ensemble de l’empilement). La Figure 2-2-a présente la géométrie de diffraction utilisée à la fois au LURE et à l’ESRF. Toutefois, une petite différence subsiste entre les deux géométries : à l’ESRF, le faisceau de rayons X incident traversait l’échantillon en frappant d’abord l’électrode supérieure. Au LURE, la géométrie du diffractomètre ne permettant pas de procéder de cette manière, le faisceau incident traversait d’abord le substrat.
- (ii) Compte tenu de la texture des couches de PZT et du temps d’acquisition très long des diagrammes, il n’a été possible d’analyser que de faibles domaines angulaires. Ainsi, dans le cas des condensateurs à base de  $\text{PbZr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_3$ , seules les contributions du doublet (101)/(110) ont été analysées. Dans le cas de  $\text{PbZr}_{0.45}\text{Ti}_{0.55}\text{O}_3$  les doublets (101)/(110) et (100)/(001) ont été étudiés. Il faut noter que pour des raisons de commodité, les réflexions de Bragg sont indexées dans une maille pseudo-cubique.

(iii) Pour chaque composition, les évolutions microstructurales (associées à l’état de fatigue) relatives aux différentes contributions ont été déterminées en utilisant une méthode d’ajustement individuel de profils de raies de diffraction (programme WinplotR). Dans le cas de la couche  $\text{PbZr}_{0,45}\text{Ti}_{0,55}\text{O}_3$ , les diagrammes de diffraction obtenus présentent des multiplets de type  $\{100\}$  (Figure 2-34-a) et  $\{110\}$  (Figure 2-34-b). Ces diagrammes prouvent que le composé cristallise dans la “zone morphotropique” caractérisée par la coexistence de deux phases cristallines distinctes, l’une de symétrie quadratique, l’autre de symétrie rhomboédrique. Toutefois, il faut noter que des études récentes ont proposé que la zone morphotropique pouvait être caractérisée par la coexistence d’une phase de symétrie quadratique et d’une phase de symétrie monoclinique (Noheda *et al.*, 1999 ; Noheda *et al.*, 2002). Cette interprétation a été faite sur la base d’expériences de diffraction à basse température et sous champ électrique. Dans notre cas, les conditions expérimentales ne permettent pas de prouver l’existence d’une phase monoclinique. La zone morphotropique a donc été considérée comme la coexistence de deux phases de symétrie quadratique et rhomboédrique (Bedoya, 2000 ; Bedoya *et al.*, 2001a). Un exemple d’ajustement des différentes contributions est donné sur la Figure 2-34. Sur la Figure 2-34-a les réflexions  $(001)_Q$  et  $(100)_Q$  de la phase quadratique coexistent avec la réflexion  $(100)_R$  de la phase rhomboédrique. Dans le cas de la Figure 2-34-b, l’intensité diffractée globale inclue quatre contributions associées aux réflexions  $(110)_Q$ ,  $(101)_Q$ ,  $(110)_R$  et  $(101)_R$ .



**Figure 2-34 :** profils des raies de diffraction de rayons X mesurés sur les domaines angulaires correspondant aux multiplets de type  $\{001\}$  (a) et  $\{101\}$  (b). Les profils observés sont ajustés à partir des contributions individuelles des phases quadratique et rhomboédrique.

### 2.2.1.2 Caractérisation électrique

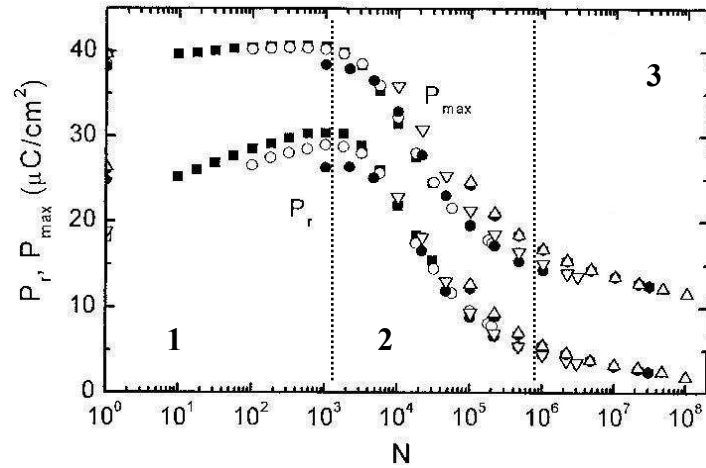
#### (a) Condensateurs Pt/ $\text{PbZr}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_3$ /Pt

La texture [111] des couches minces de PZT de symétrie quadratique induit une structure en domaines permettant d’obtenir un état monodomaine lorsque la couche est polarisée sous champ électrique (Wouters *et al.*, 1997 ; Fè, 2001). Cette texture particulière conduit ainsi à des propriétés ferroélectriques optimales en terme de polarisation et de courant de switching. Cependant, elle est peu favorable du point de vue de la résistance à la fatigue (Wouters & Maes, 1996).

La Figure 2-35 présente l’évolution des polarisations rémanentes ( $P_r$ ) et à saturation ( $P_{\max}$ ) en fonction du nombre de cycles dans le cas des condensateurs Pt/  $\text{PbZr}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_3$  /Pt (Shur *et al.*, 2001a). Ces mesures, effectuées par le groupe de Shur, mettent en évidence les deux caractéristiques précédentes à savoir, forte polarisation rémanente (de l’ordre de  $30 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) et faible résistance à la fatigue. En effet, ces mesures montrent qu’après une augmentation de polarisation pendant les 1000 premiers cycles, une dégradation importante des propriétés de switching du matériau apparaît entre  $10^3$  et  $10^6$  cycles de renversement de polarisation. Le comportement en fatigue associé aux condensateurs Pt/ $\text{PbZr}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_3$ /Pt peut ainsi être divisé en trois régimes :

- (i) Le premier régime est associé au phénomène de “poling” du matériau. Dans ce régime, le cyclage induit un réarrangement de la structure en domaines en faveur d’une augmentation de la polarisation rémanente. Ce phénomène de “poling” est encore appelé “réveil” des domaines (domain “wake up”).
- (ii) Le second régime est relatif à la dégradation brutale des propriétés de switching (fatigue).
- (iii) Enfin, dans le troisième régime, la cinétique de dégradation des propriétés diminue, le matériau ne possède plus qu’un caractère “faiblement ferroélectrique”.

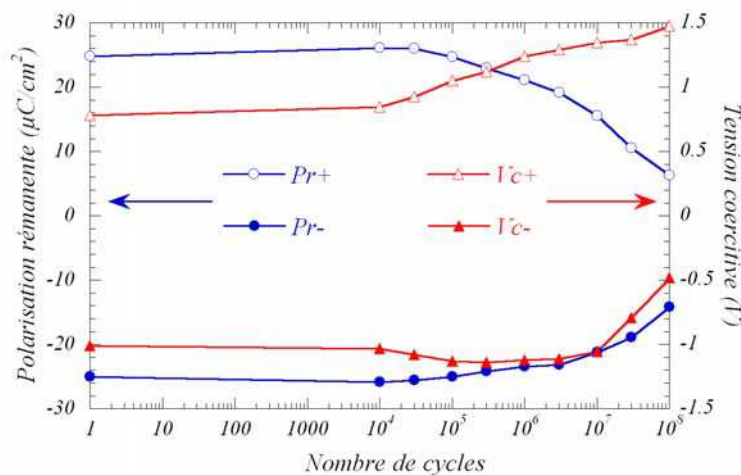
Autour de  $10^3$  cycles, il y a une compétition entre l’établissement d’une structure en domaines plus favorable du point de vue de la polarisation rémanente (“wake up”) et le début de la fatigue électrique liée à l’apparition et à la croissance de domaines dont la polarisation est figée dans une direction (Gruverman *et al.*, 1996 ; Colla *et al.*, 1998 ; Shur *et al.*, 2001b ; Tagantsev *et al.*, 2001). Les domaines dans lesquels la polarisation est figée correspondent donc à des régions qui ne peuvent plus être réorientées sous l’effet du champ électrique externe.



**Figure 2-35:** évolution des polarisations rémanente ( $P_r$ ) et à saturation ( $P_{\max}$ ) mesurées, en fonction du nombre de cycles, sur des condensateurs Pt/PbZr<sub>0,3</sub>Ti<sub>0,7</sub>O<sub>3</sub>/Pt (Shur *et al.*, 2001a). L'évolution est divisée en 3 régimes : 1) effet de poling, 2) fatigue, 3) stabilisation de l'état fatigué.

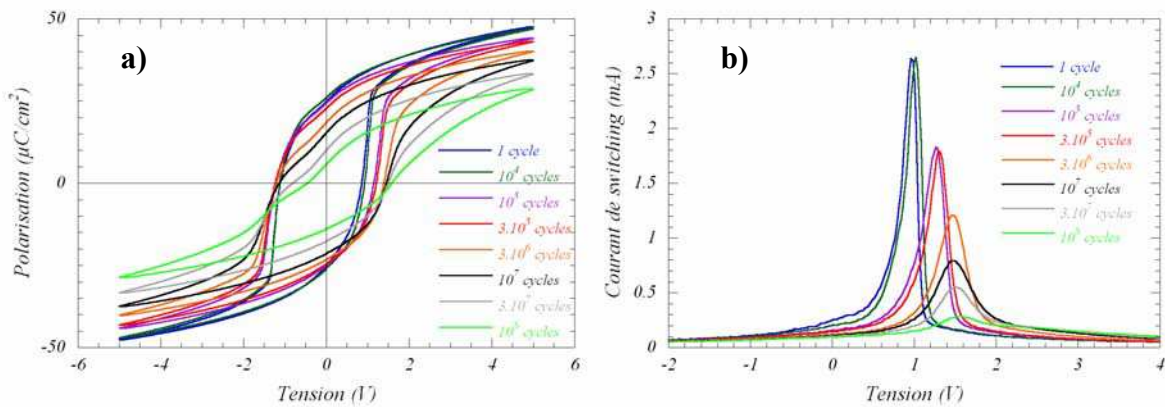
### (b) Condensateurs Pt/ PbZr<sub>0,45</sub>Ti<sub>0,55</sub>O<sub>3</sub>/Pt

Le comportement en fatigue des condensateurs Pt/PbZr<sub>0,45</sub>Ti<sub>0,55</sub>O<sub>3</sub>/Pt est présenté sur la Figure 2-36. Il est à noter que, comme dans le cas précédent, le cyclage a été effectué en utilisant une tension alternative (signal carré) de fréquence 5 kHz et d'amplitude 10 V (crête à crête). Comparativement aux condensateurs Pt/PbZr<sub>0,3</sub>Ti<sub>0,7</sub>O<sub>3</sub>/Pt, la polarisation rémanente reste importante (25  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) et la résistance à la fatigue s'avère bien supérieure. En effet, même s'il est toujours présent lors des  $3 \times 10^4$  premiers cycles de renversement de polarisation, le phénomène de “wake-up” des domaines ferroélectriques est moins accentué que dans le cas précédent. De plus, la cinétique de dégradation plus lente atteste d'une plus grande résistance à la fatigue. Ces différences de comportement en fatigue mettent en évidence le rôle de la composition et de la texture du matériau ferroélectrique en couche mince sur la réponse électrique.



**Figure 2-36 :** évolution des polarisations rémanentes ( $P_{r+}$  et  $P_{r-}$ ) et des tensions coercitive ( $V_{c+}$  et  $V_{c-}$ ) mesurées, en fonction du nombre de cycles, sur des condensateurs Pt/ PbZr<sub>0,45</sub>Ti<sub>0,55</sub>O<sub>3</sub> /Pt.

La Figure 2-36 met également en évidence un second phénomène associé à la fatigue des condensateurs  $\text{Pt/PbZr}_{0,45}\text{Ti}_{0,55}\text{O}_3/\text{Pt}$  : le déplacement important du cycle d’hystérésis vers les tensions positives. En effet, les tensions coercitives positive et négative augmentent en fonction du nombre de cycle. Ce comportement traduit l’apparition, au sein du matériau, d’un champ électrique interne caractérisant le phénomène d’imprint. Afin de compléter cette observation, l’évolution des cycles d’hystérésis et des courants de switching positifs est présentée sur la Figure 2-37. La Figure 2-37-a montre que la perte de polarisation et le déplacement du cycle d’hystérésis s’accompagnent également d’un basculement du cycle. En terme de courant (Figure 2-37-b), la fatigue est caractérisée par la diminution, l’élargissement et le déplacement de la distribution en courant. De plus, il faut noter que, pour les grands nombres de cycles, le phénomène de fatigue s’accompagne de l’apparition de deux pics de courants.



**Figure 2-37** : évolution des cycles d’hystérésis (a) et des courants de switching positifs (b) mesurés, en fonction du nombre de cycles, sur des condensateurs  $\text{Pt/PbZr}_{0,45}\text{Ti}_{0,55}\text{O}_3/\text{Pt}$ .

### 2.2.2 Relation entre la fatigue électrique et les modifications microstructurales

Les évolutions électriques avec la fatigue étant clairement identifiées pour chaque composition, l’objectif du travail présenté dans la suite était de corréler ces évolutions électriques à de possibles modifications structurales au sein du matériau. Pour ce faire, des expériences de diffraction *ex situ* et *in situ* ont été menées. Dans le cas des expériences *ex situ*, différents condensateurs ont subi un nombre différent de cycles de renversement de polarisation afin de retracer l’évolution globale en fatigue. Chacun de ces condensateurs est ensuite étudié par diffraction de rayons X à haute résolution. Il est important de souligner que, dans ces conditions, le condensateur était analysé dans un état de polarisation rémanente

correspondant à un arrangement privilégié et stable en domaines ferroélectriques. Ces expériences *ex situ* ont été effectuées sur les deux types de condensateurs.

Dans les expériences *in situ*, une analyse simultanée des évolutions électriques et structurales a été menée, le condensateur étant à la fois soumis au cyclage et au faisceau de rayons X. Dans ce cas de figure, la contribution microstructurale est caractéristique d'un état en domaine moyen dans le matériau. Ces mesures n'ont été effectuées que sur les condensateurs Pt/PbZr<sub>0,45</sub>Ti<sub>0,55</sub>O<sub>3</sub>/Pt.

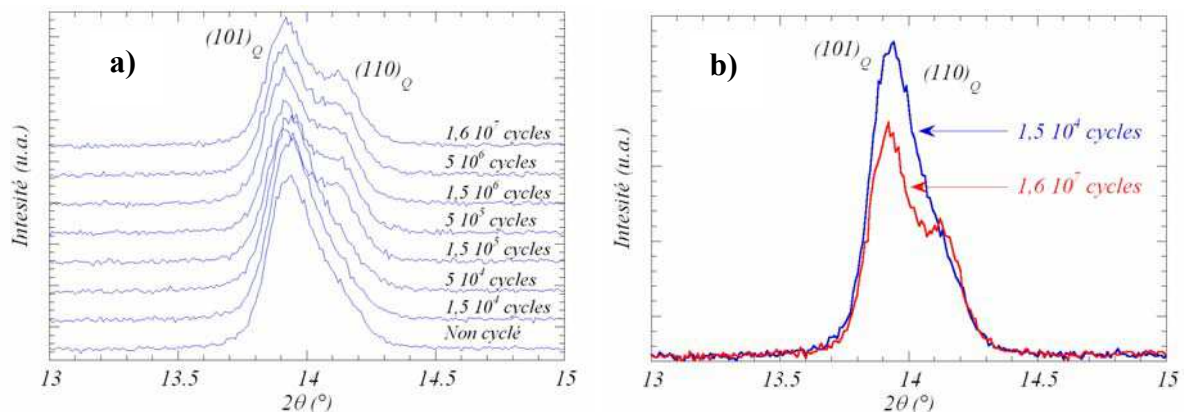
### 2.2.2.1 Expérience ex situ

#### 2.2.2.1.1 Etude des condensateurs Pt/PbZr<sub>0,3</sub>Ti<sub>0,7</sub>O<sub>3</sub>/Pt

##### (a) Effet du nombre de cycles

Cette étude, effectuée au LURE (ligne DW22), a porté sur l'analyse de huit condensateurs préalablement fatigués, c'est-à-dire ayant subi de  $10^4$  à  $1,6 \times 10^7$  cycles de renversement de polarisation (signal carré d'amplitude  $\pm 5$  V de fréquence égale à 3 kHz). La longueur d'onde incidente de 0,694 Å était sélectionnée par un double monochromateur de Si (111) avec focalisation sagittale (courbe). Cette longueur d'onde correspondait au meilleur compromis entre flux, résolution et absorption par l'échantillon.

La Figure 2-38 présente l'évolution des contributions des réflexions quadratiques  $(101)_Q$  et  $(110)_Q$  en fonction du nombre de cycles. Cette évolution montre, qualitativement, qu'un changement de comportement apparaît entre  $5 \times 10^4$  et  $1,5 \times 10^5$  cycles (Figure 2-38-a). En particulier, la fatigue s'accompagne d'une variation d'intensité et d'une séparation des raies de diffraction  $(101)_Q$  et  $(110)_Q$  (Figure 2-38-b).



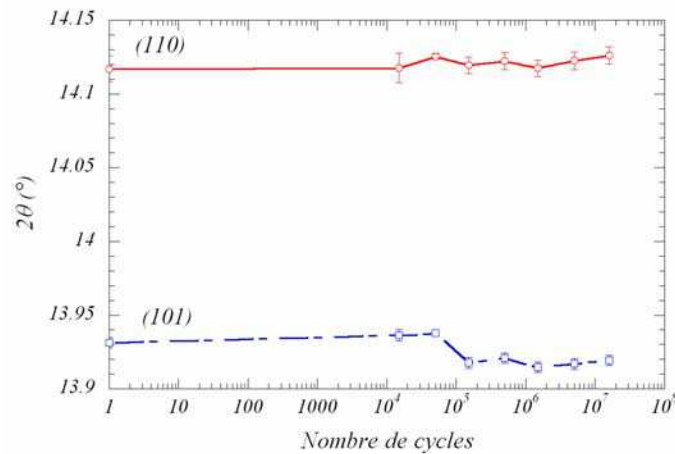
**Figure 2-38:** évolution des contributions des réflexions  $(101)_Q$  et  $(110)_Q$  de la couche de PZT en fonction du nombre de cycles de renversement de polarisation. a) évolution complète et b) comparaison après le phénomène de poling et après fatigue.



L'évolution de la microstructure du matériau associée aux raies  $(101)_Q$  et  $(110)_Q$  a été analysée par la méthode d'ajustement individuel de profils de raies de diffraction à l'aide du programme WinplotR (Roisnel & Rodriguez-Carvajal, 2001). Des études préliminaires ont été nécessaires pour déterminer les meilleures conditions d'analyse des diagrammes. Ainsi, le paramètre  $\eta$  qui fixe la proportion des contributions lorentzienne et gaussienne de la fonction pseudo-voigt utilisée pour ajuster les profils, a été fixé à 0,3. Cet ajustement individuel a permis de mettre en évidence une variation significative des intensités intégrées, des positions et des largeurs à mi-hauteur des raies de diffraction en fonction du nombre de cycles appliqués.

- Evolution de la position des réflexions

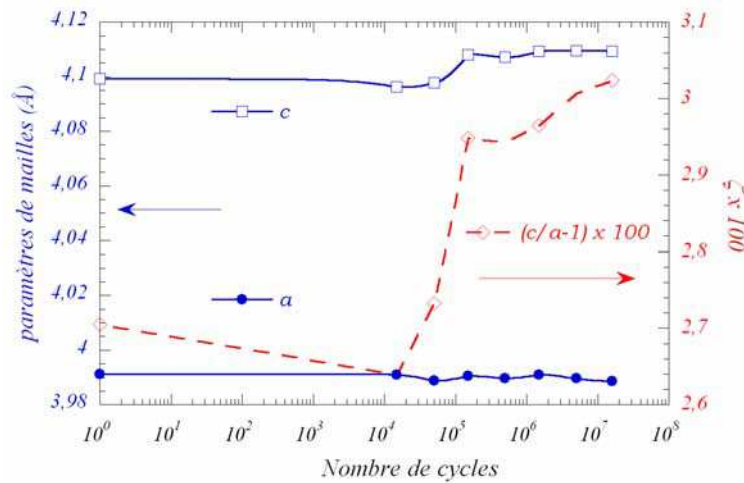
La Figure 2-39 présente l'évolution de la position en  $2\theta$  des raies de diffraction quadratiques  $(101)_Q$  et  $(110)_Q$ . Elle met en évidence une séparation des deux raies de diffraction après  $5.10^4$  cycles de renversement de polarisation. En effet, la position de la raie  $(101)_Q$  diminue en  $2\theta$  alors que celle de la raie  $(110)_Q$  augmente sensiblement. Il faut noter que les barres d'erreurs associées à ces variations sont égales à trois fois l'incertitude estimée par le programme d'ajustement.



**Figure 2-39** : évolution des positions des raies  $(101)_Q$  et  $(110)_Q$  avec la fatigue. Les barres d'erreurs sont égales à trois fois l'erreur estimée par le programme WinplotR.

A partir des positions angulaires des raies de diffraction, l'évolution des paramètres de maille quadratique  $a_Q$  et  $c_Q$  a été extraite en fonction du nombre de cycles (Figure 2-40). Il apparaît que le paramètre  $a_Q$  n'est pas sensible au cyclage alors que le paramètre  $c_Q$  augmente de manière significative avec la fatigue. Ainsi, la distorsion quadratique de la maille s'amplifie drastiquement entre  $5 \times 10^4$  et  $1,5 \times 10^5$  cycles, le rapport des paramètres de maille  $c_Q/a_Q$

augmentant brutalement. D'après les travaux de Jona et Shirane (Jona & Shirane, 1962) sur les PZT de symétrie quadratique, il est possible de définir un paramètre de "spontaneous strain" noté  $\zeta$  proportionnel au carré de la polarisation spontanée tel que  $\zeta = c/a - 1$  (Bedoya *et al.*, 2001b ; Muller, 2002). Comme le montre la Figure 2-40, la fatigue des condensateurs Pt/PbZr<sub>0,3</sub>Ti<sub>0,7</sub>O<sub>3</sub>/Pt s'accompagne d'une augmentation de ce paramètre de "spontaneous strain" et, par voie de conséquence, d'une augmentation, à l'échelle de la maille, de la polarisation spontanée  $P_S$ .

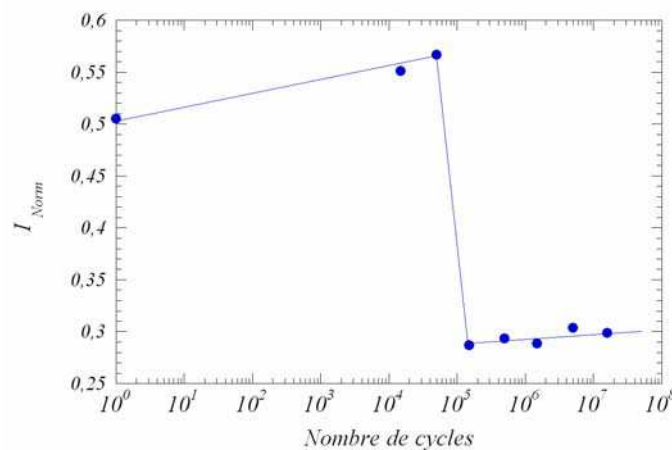


**Figure 2-40** : évolution, en fonction du nombre de cycles, des paramètres de maille quadratiques  $a_Q$  et  $c_Q$  et du paramètre de "spontaneous strain"  $\zeta$  (multiplié par 100).

#### - Evolution des intensités intégrées

Comme cela a été suggéré sur la Figure 2-38, les intensités intégrées évoluent également notablement après  $5 \times 10^4$  cycles. La Figure 2-41 présente l'évolution de l'intensité intégrée

normalisée  $I_{Norm} = \frac{I_{(101)_Q} - I_{(110)_Q}}{I_{(101)_Q} + I_{(110)_Q}}$ , en fonction du nombre de cycles.



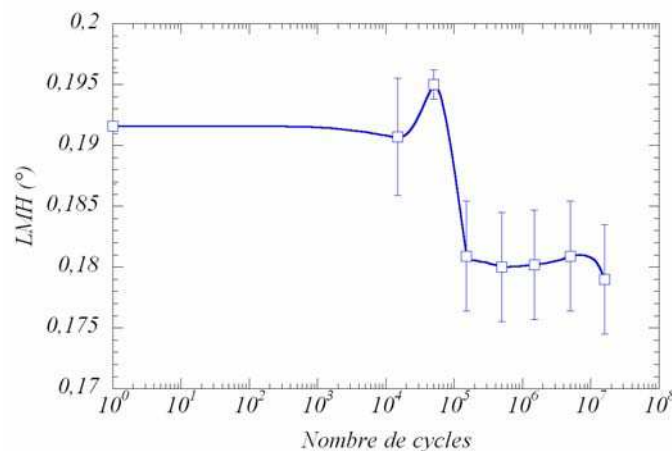
**Figure 2-41** : évolution, en fonction du nombre de cycles, de l'intensité normalisée du doublet (101)<sub>Q</sub>/(110)<sub>Q</sub>.



Dans cette évolution, il apparaît trois régimes : le premier correspond à une augmentation de l'intensité normalisée entre l'état "vierge" et  $5 \times 10^4$  cycles. Le second régime, apparaissant entre  $5 \times 10^4$  et  $1,5 \times 10^5$  cycles, se manifeste par une décroissance très brutale de l'intensité. Enfin, dans le troisième régime, il n'y a pas ou peu d'évolution de l'intensité normalisée. Ces trois régimes sont en très bon accord qualitatif avec ceux observés sur les mesures de polarisation rémanente  $P_r$  effectuées par Shur *et al.* sur les mêmes condensateurs (Figure 2-35). On peut en conclure que les expériences de diffraction ont permis de distinguer le régime de poling de celui de fatigue. Toutefois, la transition microstructurale entre ces deux régimes, même si elle a lieu pour un nombre de cycles sensiblement égal à celui observé sur la transition électrique, apparaît beaucoup plus abrupte. Il semble donc que l'évolution microstructurale puisse être considérée comme une des origines possibles de la diminution de polarisation associée à la fatigue électrique.

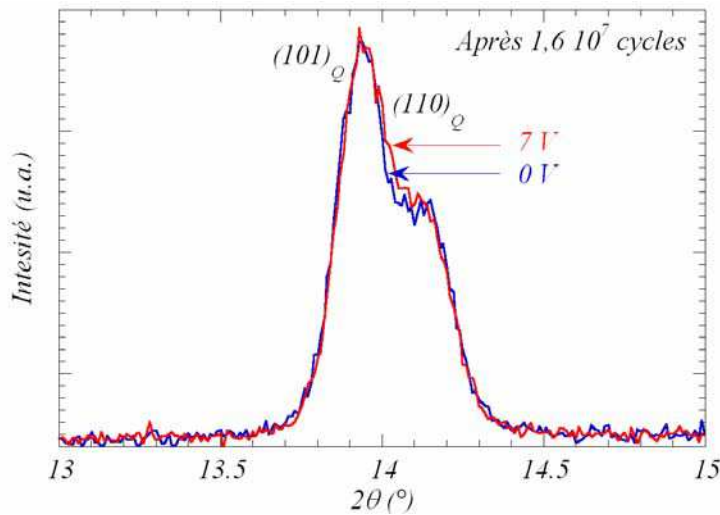
- Evolution des largeurs à mi-hauteur

La Figure 2-42 présente l'évolution de la largeur à mi-hauteur des deux réflexions quadratiques  $(101)_Q$  et  $(110)_Q$  en fonction du nombre de cycles de renversement de polarisation. Là encore, un changement drastique a lieu entre  $5 \times 10^4$  et  $10^5$  cycles. La diminution de largeur à mi-hauteur observée dans l'état fatigué peut s'interpréter soit par une relaxation des contraintes internes dans la couche, soit par une augmentation de la taille des cristallites. Seule la collecte d'autres réflexions permettraient d'opter pour l'une ou l'autre de ces deux possibilités. Toutefois, sur la base des travaux de Do *et al.* (Do *et al.*, 2004), cette diminution de largeur à mi-hauteur pourrait être en accord avec une relaxation des contraintes dans la couche ferroélectrique.



**Figure 2-42 :** évolution en fonction du nombre de cycles de la largeur à mi-hauteur des deux réflexions  $(101)_Q$  et  $(110)_Q$ . Les barres d'erreurs données sur la largeur à mi-hauteur sont égales à trois fois celles extraites de WinplotR.

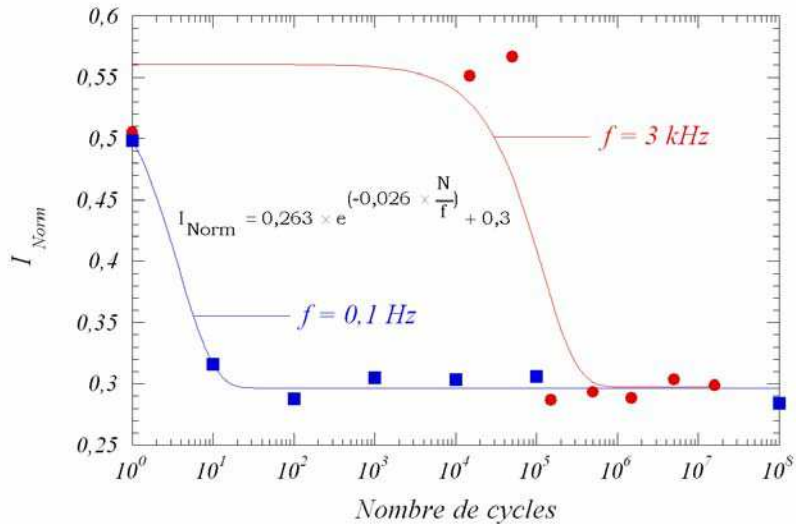
Pour clore ces analyses sur l'influence du nombre de cycle de renversement de polarisation sur la microstructure du film mince de  $\text{PbZr}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_3$ , une tension continue de 0 V puis de 7 V a été appliquée, pendant la collecte des diagrammes de diffraction, aux bornes du condensateur ayant subi  $1,6 \times 10^7$  cycles. Comme le montre la Figure 2-43, la variation d'intensité diffractée associée à l'amplitude de la tension continue est très faible. En effet, l'intensité normalisée définie précédemment passe de 0,29 ( $V = 0$  V) à 0,3 (après l'application de la tension continue de 7 V). Il semble donc que dans le cas où le nombre de cycles de renversement de polarisation appliqués au condensateur est grand, la manifestation structurale de la fatigue ne soit pas réversible. Ceci peut être lié à une structure en domaines figée suite à un mécanisme d'ancrage de parois.



**Figure 2-43 :** comparaison des profils des raies de diffraction enregistrés sur un condensateur  $\text{Pt/PbZr}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_3/\text{Pt}$  fatigué à  $1,6 \times 10^7$  cycles puis soumis à des tensions continues d'amplitudes différentes (0 V et 7 V).

### (b) Effet de la fréquence de cyclage sur la fatigue

Pour terminer la description de ces premiers résultats, il est important de noter la mise en évidence, par diffraction, d'un phénomène très particulier lié à la fréquence de cyclage (fréquence de la tension carrée appliquée aux bornes du condensateur). En effet, comme le montre la Figure 2-44, l'intensité normalisée  $I_{\text{Norm}}$  définie précédemment, rejoint, après seulement 10 cycles à 0,1 Hz, le plateau atteint normalement après  $10^6$  cycles à 3 kHz. De plus, il faut noter que les “symptômes” associés à la fatigue, *i.e.* diminutions de l'intensité de la réflexion  $(101)_Q$  et séparation des réflexions  $(101)_Q$  et  $(110)_Q$ , sont aussi observés. Il semble donc que la fatigue électrique du condensateur soit très corrélée à la manière de cycliser le condensateur, un même état de fatigue apparent pouvant être atteint à partir de conditions expérimentales très différentes.



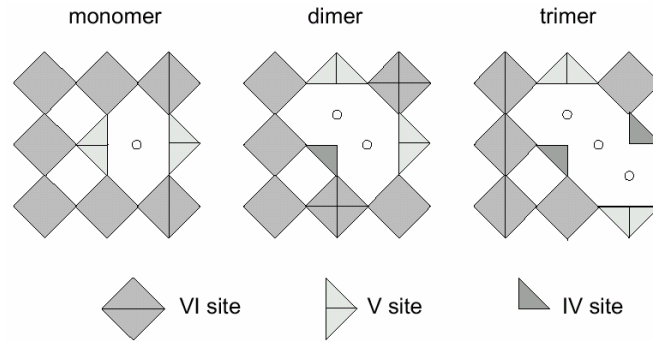
**Figure 2-44 :** effet de la fréquence de cyclage sur la fatigue électrique de la couche mince ferroélectrique. Les points expérimentaux sont ajustés par une courbe calculée à partir du modèle de Dawber et Scott (Dawber & Scott, 2000).

Ce résultat, surprenant de prime abord, corrobore des mesures effectuées par Colla *et al.* sur des condensateurs Pt/PZT/Pt (Colla *et al.*, 1998). En effet, comme cela a été mentionné dans le paragraphe 2.1.2.2.2, cette équipe a observé une diminution très nette de la polarisation rémanente lorsque le condensateur est soumis à une tension triangulaire de très faible fréquence ( $< 1 \text{ Hz}$ ). Ces mesures ont permis de distinguer deux scénarii de fatigue :

- (i) à basse fréquence, ancrage des parois de domaines ;
- (ii) à haute fréquence, inhibition du processus de nucléation/croissance des domaines à l'interface entre le ferroélectrique et les électrodes.

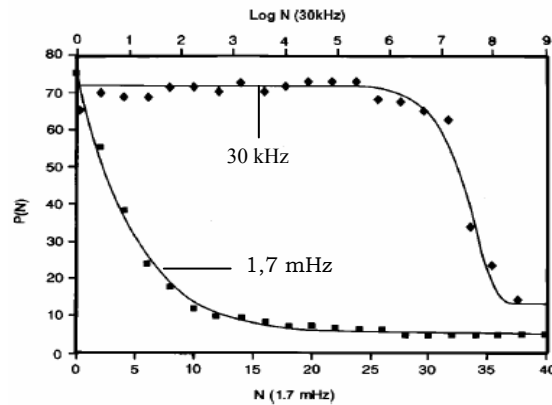
A partir de ces observations, Dawber et Scott ont proposé un modèle de fatigue décrivant l'évolution de la polarisation rémanente  $P_r(N, T, f)$  en fonction du nombre de cycles  $N$ , de la température  $T$  et de la fréquence de cyclage  $f$  (Dawber & Scott, 2000). Ce modèle, initialement inspiré des théories de Arlt *et al.* (Arlt & Neumann, 1988 ; Robels *et al.*, 1995) et des observations de Brennan (Brennan, 1995), est basé sur l'électromigration des lacunes d'oxygène selon des directions cristallographiques préférentielles. Lorsque ces lacunes d'oxygène s'ordonnent géométriquement, elles développent des chaînes formant un réseau bidimensionnel (Figure 2-45) induisant un ancrage des parois de domaines dont le rôle sur la fatigue est déterminant (Scott & Pouligny, 1988 ; Duiker *et al.*, 1990 ; Scott *et al.*, 1991). Plus particulièrement, Becerro *et al.* (Becerro *et al.*, 1999 ; Becerro *et al.*, 2000) et Scott et Dawber (Scott & Dawber 2000) ont proposé les plans (101) comme plan d'auto-organisation des lacunes d'oxygène. Cet argument pourrait expliquer la diminution d'intensité de la

réflexion  $(101)_Q$  observée dans les expériences menées au LURE, certains atomes d’oxygène ne contribuant plus au facteur de structure.



**Figure 2-45:** auto-organisation des lacunes d’oxygène dans les plans  $(101)$  de la structure de type perovskite (Beccero *et al.*, 1999). Les lacunes sont représentées par O.

Les mesures effectuées par Colla *et al.* ont montré que la fatigue, due à l’ancrage des domaines, peut être observée dans des films cyclés à basse fréquence. On peut alors envisager que la basse fréquence favorise l’électromigration des lacunes jusqu’aux parois de domaines, le champ électrique externe étant maintenu pendant un laps de temps plus grand. La Figure 2-46 présente l’ajustement, par le modèle de Dawber et Scott, de la polarisation rémanente  $P(N)$  mesurée par Colla *et al.* en fonction du nombre de cycles et de la fréquence de cyclage (Colla *et al.*, 1998).



**Figure 2-46 :** ajustement, par le modèle de Dawber et Scott, de la polarisation rémanente mesurée en fonction de la fréquence et du nombre de cycles (d’après Dawber & Scott, 2000).

Ce modèle prédit donc très bien les effets de la fréquence et du nombre de cycles sur la fatigue électrique des condensateurs à base de PZT dont les électrodes sont métalliques. Dans le cas des condensateurs  $\text{Pt/PbZr}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_3/\text{Pt}$  que nous avons étudié par diffraction de rayons X, la variation de l’intensité normalisée  $I_{\text{Norm}}$ , représentée en fonction de la fréquence et du nombre de cycles sur la Figure 2-44, a été ajustée à partir de la forme simplifiée du modèle de Dawber et Scott :

$$I_{\text{Norm}} = A \times e^{\left(-B(T) \times \frac{N}{f}\right)} + C$$

Cet ajustement a été effectué sur les deux évolutions en prenant les mêmes valeurs pour les constantes A, B et C et en ne tenant compte que des fréquences différentes (0,1 Hz et 3 kHz respectivement). On constate que ce modèle rend bien compte des variations très contrastées observées en fonction de la fréquence. Il faut tout de même noter que dans ce modèle, le phénomène de wake-up des domaines n'est pas pris en compte, ceci expliquant que les premiers points soient mal ajustés.

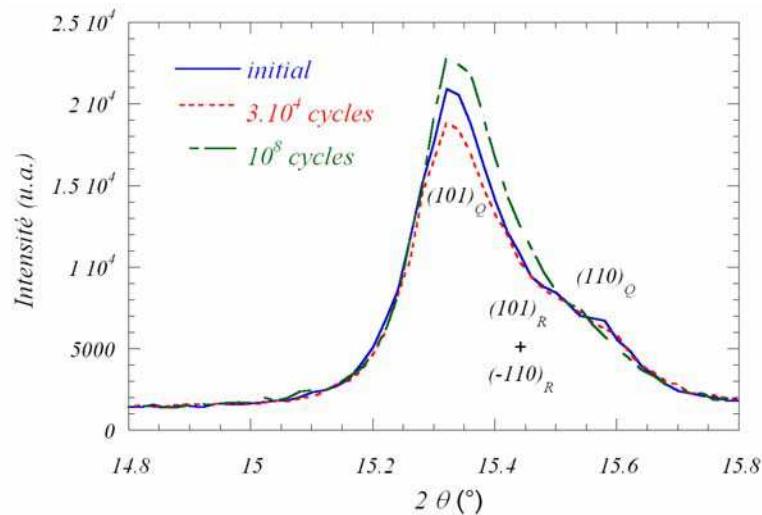
En conclusion, ces premières mesures semblent confirmer l'effet important de la fréquence de cyclage sur la fatigue électrique du ferroélectrique. Toutefois, compte tenu du caractère "polémique" de cet effet, des expériences complémentaires doivent être envisagées. De plus, les résultats structuraux obtenus dans notre cas, même s'ils montrent l'effet de la fréquence, ne permettent pas d'en distinguer les origines physiques. En effet, ces résultats montrent que quelle que soit la fréquence utilisée, la fatigue est caractérisée par une diminution de l'intensité de la réflexion  $(101)_Q$  accompagnée d'un déplacement angulaire des réflexions  $(110)_Q$  et  $(101)_Q$ . Dès lors, si le phénomène d'auto-organisation des lacunes d'oxygène est à l'origine de la diminution de l'intensité de la réflexion  $(101)_Q$ , il semble que celui-ci soit présent quelle que soit la fréquence appliquée.

#### 2.2.2.1.2 Etude des condensateurs Pt/PbZr<sub>0,45</sub>Ti<sub>0,55</sub>O<sub>3</sub>/Pt

Cette étude a été effectuée en novembre 2003 à L'ESRF (ligne D2AM) et a porté sur l'analyse de dix condensateurs ayant préalablement subi de 1 à 10<sup>8</sup> cycles de renversement de polarisation (tension carrée d'amplitude  $\pm 5$  V et de fréquence 5 kHz). Il faut noter qu'après cyclage, tous les condensateurs ont été polarisés dans l'état de polarisation rémanente  $P_{r+}$  excepté le condensateur fatigué à 10<sup>6</sup> cycles qui se trouvait dans l'état de polarisation  $P_{r-}$ . La longueur d'onde incidente (0,772 Å) était sélectionnée par un double monochromateur Si (111) avec focalisation sagittale. De plus, afin d'obtenir la meilleure résolution instrumentale, un cristal analyseur (Si (111)) a été placé avant le détecteur. Les scans  $\theta$ -2 $\theta$  ont été effectués avec un pas de 0,02° en 2 $\theta$ .

### (a) Comportement en fatigue

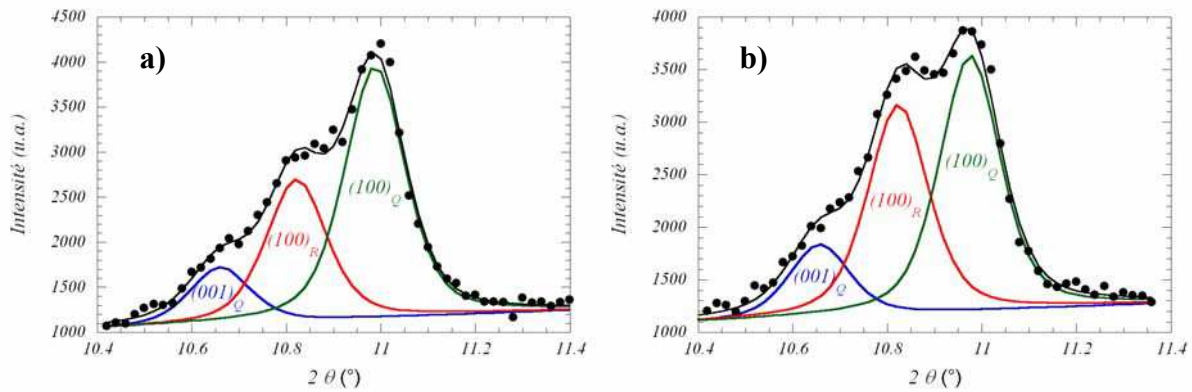
La Figure 2-47 présente l'évolution des réflexions quadratiques  $(101)_Q$  et  $(110)_Q$  et rhomboédriques  $(101)_R$  et  $(-110)_R$  avec le nombre de cycles. Il faut noter que les profils présentés sont représentatifs des évolutions mesurées sur les neuf condensateurs analysés (condensateurs prépolarisés dans l'état  $P_{r+}$ ). Cette évolution est séparée en deux régimes distincts qui corroborent les mesures électriques présentées sur la Figure 2-36. En réponse aux  $3 \times 10^4$  premiers cycles de renversement de polarisation, l'intensité intégrée totale des quatre raies de diffraction (principalement gouvernée par l'évolution de la raie  $(101)_Q$ ) diminue de manière significative. Cette diminution met en évidence une modification de la structure en domaines en réponse au cyclage : c'est le phénomène de “wake-up” des domaines ferroélectriques. Le second régime correspond, quant à lui, à une augmentation de l'intensité diffractée avec le nombre de cycles. Ce second régime peut être attribué au phénomène de fatigue. Une fois encore, il semble donc possible de distinguer, par diffraction, les phénomènes de wake-up et de fatigue. Néanmoins, l'évolution structurale en réponse au cyclage dans les condensateurs  $\text{Pt/PbZr}_{0,45}\text{Ti}_{0,55}\text{O}_3/\text{Pt}$  semble être inversée par rapport à celle des condensateurs  $\text{Pt/PbZr}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_3/\text{Pt}$  pour lesquels la fatigue était caractérisée par une diminution de la raie  $(101)_Q$ .



**Figure 2-47 :** évolution du multiplet  $\{101\}$  avec le nombre de cycles.

D'autre part, le recouvrement des raies de diffraction ne permet pas de garantir une séparation fiable des contributions individuelles du multiplet  $\{101\}$ . En particulier, il est très difficile de séparer les contributions quadratique et rhomboédrique en réponse au cyclage. En revanche, le multiplet  $\{100\}$  est plus favorable à la distinction des deux phases. La Figure 2-48 présente les profils des raies de diffraction  $(100)_Q$ ,  $(100)_R$  et  $(001)_Q$  après 1 cycle (Figure 2-48-a) et

après  $10^8$  cycles de renversement de polarisation (Figure 2-48-b)). Les points expérimentaux ont été ajustés à partir des contributions individuelles des phases quadratique et rhomboédrique. Après différents essais d’ajustement de profil, il a été choisi de fixer le paramètre  $\eta$  et la largeur à mi-hauteur des réflexions à des valeurs identiques pour les contributions quadratique et rhomboédrique ( $\eta = 0,55$  et  $LMH = 0,15^\circ$ ). Toutefois, il faut préciser que le choix de ces paramètres ne modifie pas ou peu les tendances observées avec le cyclage.

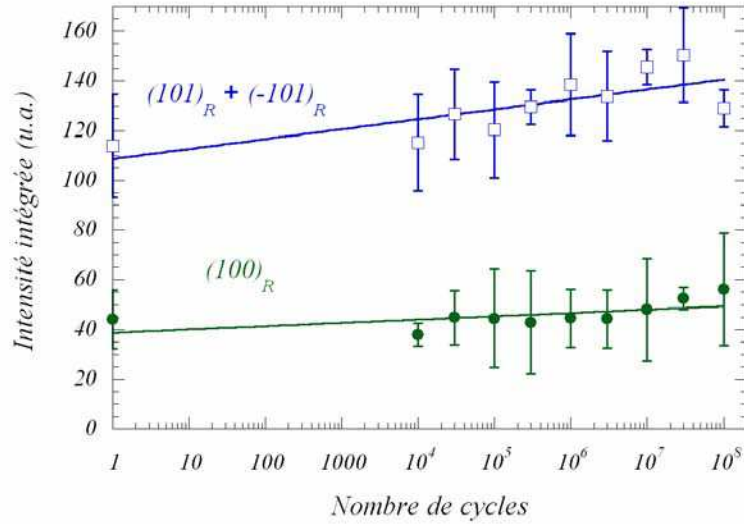


**Figure 2-48** : profils de raies de diffraction mesurés sur le domaine angulaire correspondant au multiplet de type  $\{100\}$ : a) état initial (après 1 cycle) ; b) état fatigué (après  $10^8$  cycles). Les points expérimentaux ont été ajustés à partir des contributions individuelles des phases quadratique et rhomboédrique.

L’évolution des profils de diffraction avec le nombre de cycle de renversement de polarisation peut être discutée en trois points :

- (i) Premièrement, les diagrammes de diffraction mettent en évidence une importante variation de la contribution rhomboédrique avec la fatigue. En effet, l’ajustement individuel de profil a permis d’évaluer l’augmentation de la contribution rhomboédrique  $(100)_R$  à 30% environ. Cette augmentation de la contribution rhomboédrique se retrouve également sur l’évolution du doublet  $(101)_R/(-101)_R$  (Figure 2-49). Comme le suggèrent Ozgul *et al.* (Ozgul *et al.*, 2001 ; Ozgul, 2003), cette augmentation de la contribution rhomboédrique peut être expliquée par une transition de phase structurale assistée par un champ électrique alternatif. Ce phénomène peut être également à l’origine d’une réduction partielle de la polarisation avec le cyclage.





**Figure 2-49 :** évolution des contributions rhomboédriques du doublet  $(101)_R/(-101)_R$  et de la réflexion  $(100)_R$  en fonction du nombre de cycles appliqués aux bornes du condensateur  $\text{Pt/PbZr}_{0.45}\text{Ti}_{0.55}\text{O}_3/\text{Pt}$ .

- (ii) Le second point concerne la variation des intensités intégrées des contributions quadratiques  $(100)_Q$  et  $(001)_Q$  qui accompagne l’augmentation de la contribution rhomboédrique. En effet, alors que l’intensité intégrée de la réflexion  $(100)_Q$  diminue d’environ 15 %, celle de la raie  $(001)_Q$  augmente sensiblement. L’angle entre ces deux contributions étant de  $90^\circ$ , ces observations laissent à penser que le cyclage induit un switching des domaines à  $90^\circ$  en faveur de l’orientation  $(001)_Q$ . Cette caractéristique de fatigue a aussi été suggérée par les résultats de Kimura *et al.* (Kimura *et al.*, 2001) et de Liu et Hsia (Liu & Hsia, 2003). Ce mécanisme peut également expliquer le renforcement de l’intensité de la réflexion  $(101)_Q$  au détriment de celle de la réflexion  $(110)_Q$  (Figure 2-47).
- (iii) Enfin, le troisième changement microstructural observé correspond à un léger déplacement angulaire (vers les bas angles) de la réflexion quadratique  $(100)_Q$  par rapport aux réflexions  $(001)_Q$  et  $(100)_R$ . La modification de la distorsion  $c_Q/a_Q$  déjà observée dans les condensateurs  $\text{Pt/PbZr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_3/\text{Pt}$  a été reportée par Kimura *et al.* sur des condensateurs  $\text{Pt/PbZr}_{0.33}\text{Ti}_{0.67}\text{O}_3/\text{Pt}$  (Kimura *et al.*, 2001). Cependant, même si l’élongation du paramètre de maille  $a_Q$  semble être induite par le cyclage, des études complémentaires sont nécessaires pour déterminer précisément les changements de paramètres de maille. De plus, il faut mentionner que la zone morphotropique n’est pas favorable à l’observation de changements importants de paramètres de maille

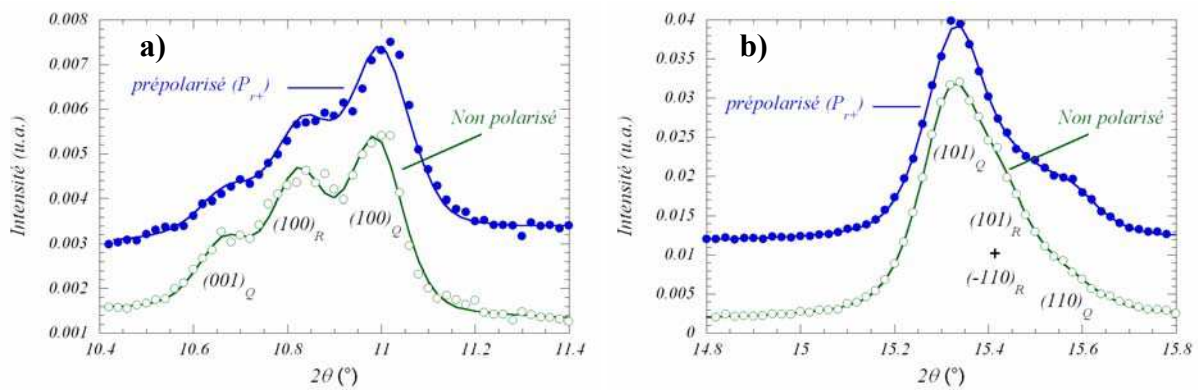


car la distorsion ferroélectrique  $y$  est faible en comparaison de l'état paraélectrique non distordu (Bedoya *et al.*, 2000).

### (b) Influence de l'état de polarisation

Dans la partie précédente, l'effet de l'état de polarisation sur les intensités diffractées a été négligé car tous les condensateurs étaient polarisés dans le même état de polarisation rémanente ( $P_{r+}$ ). En rapport avec le paragraphe 2.1.3.1, il était important d'appréhender l'influence de l'état de polarisation sur les intensités diffractées. Dans ce contexte, une étude préliminaire a consisté à comparer les évolutions structurales des multiplets  $\{100\}$  et  $\{101\}$  du film de  $\text{PbZr}_{0.45}\text{Ti}_{0.55}\text{O}_3$  polarisé (état  $P_{r+}$ ) ou non. La Figure 2-50 montre plusieurs évolutions relatives à l'état de polarisation :

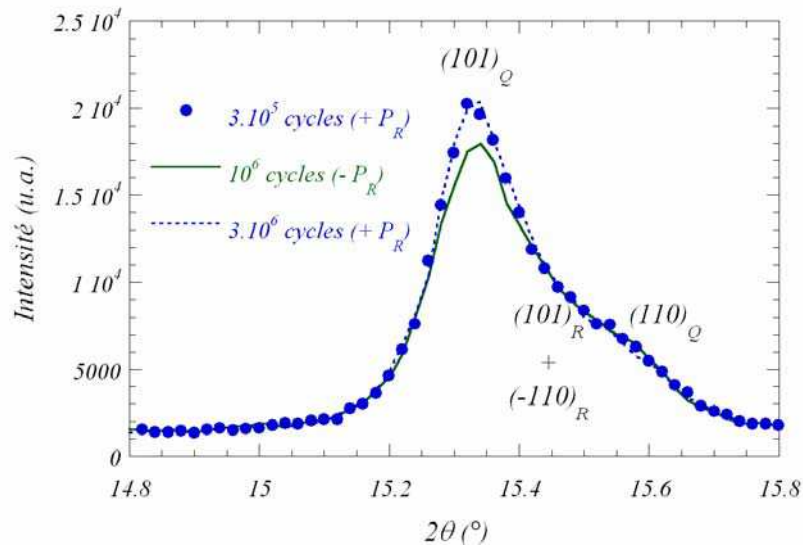
- (i) L'état polarisé  $P_{r+}$  induit une augmentation de la contribution quadratique  $(100)_Q$  et une diminution des intensités des réflexions  $(001)_Q$  et  $(100)_R$  (Figure 2-50-a).
- (ii) Sur la Figure 2-50-b, on constate, dans l'état de polarisation  $P_{r+}$ , une diminution de l'intensité de la raie quadratique  $(101)_Q$  accompagnée d'une augmentation de la raie  $(110)_Q$ . L'extraction de la contribution rhomboédrique est très difficile, mais les premiers ajustements sont en faveur d'une diminution de cette contribution rhomboédrique, ceci corroborant les résultats de la Figure 2-50-a.



**Figure 2-50 :** comparaison des profils de raie de diffraction des multiplets  $\{100\}$  (a) et  $\{101\}$  (b) en fonction de l'état de polarisation (non polarisé ou polarisé  $P_{r+}$ ).

Comme cela a été précisé en introduction, tous les condensateurs, excepté un, étaient pré-polarisés positivement, le condensateur fatigué à  $10^6$  cycles étant polarisé négativement. La Figure 2-51 compare le multiplet  $\{101\}$  du condensateur pré-polarisé négativement avec celui de deux échantillons ayant subi un nombre de cycles de renversement de polarisation

comparable mais étant prépolarisé positivement. Cette figure montre que, pour un nombre comparable de cycles, deux échantillons polarisés de manière identique présentent peu de variations. En revanche, l'inversion de l'état de polarisation conduit à une variation importante de l'intensité diffractée. Celle-ci est surtout visible sur l'intensité de la réflexion quadratique  $(101)_Q$ .



**Figure 2-51** : profils de diffraction du multiplet {101} mesuré sur des condensateurs préalablement cyclés et polarisés soit positivement ( $P_{R+}$ ) soit négativement ( $P_{R-}$ ).

Pour conclure, les expériences de diffraction *ex situ* ont permis d'identifier des manifestations microstructurales liées à la fatigue des condensateurs ferroélectriques  $\text{Pt/PbZr}_{0,45}\text{Ti}_{0,55}\text{O}_3/\text{Pt}$ . Il faut cependant noter que ces évolutions dépendent, en partie, de l'état de polarisation rémanente dans lequel se trouve le condensateur.

#### 2.2.2.2 Expériences *in situ*

La partie précédente a été consacrée à l'étude, par diffraction *ex situ*, de la fatigue de condensateurs dont l'état de polarisation était préalablement établi. Une expérience complémentaire a été menée afin de suivre les modifications microstructurales pendant que le condensateur  $\text{Pt/PbZr}_{0,45}\text{Ti}_{0,55}\text{O}_3/\text{Pt}$  était soumis à une tension alternative. Ainsi, les évolutions associées à la fatigue ne sont pas relatives à un état de polarisation fixé mais plutôt à une polarisation “moyenne” au sein du condensateur. Afin de mener à bien ces expériences *in situ*, plusieurs précautions ont été prises :

- (i) Dans toutes les mesures *in situ*, des pointes conductrices étaient posées sur les électrodes supérieure et inférieure afin de connecter le condensateur au

dispositif de cyclage et de mesure (Figure 2-17). Ces pointes ont été placées de manière à ne pas masquer le faisceau de rayons X.

- (ii) Les caractérisations ferroélectriques ont été effectuées à l’aide du système de mesure Aixacct TF Analyser 2000. Pour les tests de fatigue, une tension carrée de fréquence 5 kHz et d’amplitude crête à crête de 10 V a été appliquée aux bornes du condensateur. Les cycles d’hystérésis dynamiques et les courants de switching associés ont été mesurés trois fois par décade à une fréquence de 100 Hz et une amplitude de  $\pm 5$  V. De plus, chacun de ces cycles a été mesuré trois fois afin d’améliorer la statistique.
- (iii) Les temps d’acquisition très différents entre les mesures électriques et la collecte des données de diffraction n’ont pas permis de suivre les évolutions des multiplets {100} et {101}. Ainsi, seul le multiplet {101} a été analysé. Il a été préféré car, d’une part, les intensités diffractées étaient plus intenses et, d’autre part, les études précédentes ont montré la grande sensibilité de ces réflexions à la fatigue.
- (iv) Afin d’obtenir une bonne statistique en diffraction, un temps de comptage de 10 secondes par point de mesure était nécessaire. Dès lors, l’acquisition complète du multiplet {101} ne permettait pas de suivre les modifications structurales induites par les premiers cycles de renversement de polarisation. Ainsi, pour les faibles nombres de cycles de renversement de polarisation, seuls trois points, correspondant au maximum de la réflexion  $(101)_Q$ , ont été mesurés. Pour un nombre de cycles plus important, il a été possible d’augmenter progressivement le nombre de points d’acquisition afin de collecter un profil plus complet du multiplet {101} (domaine angulaire 14,8-15,8° en 2 $\theta$ ).

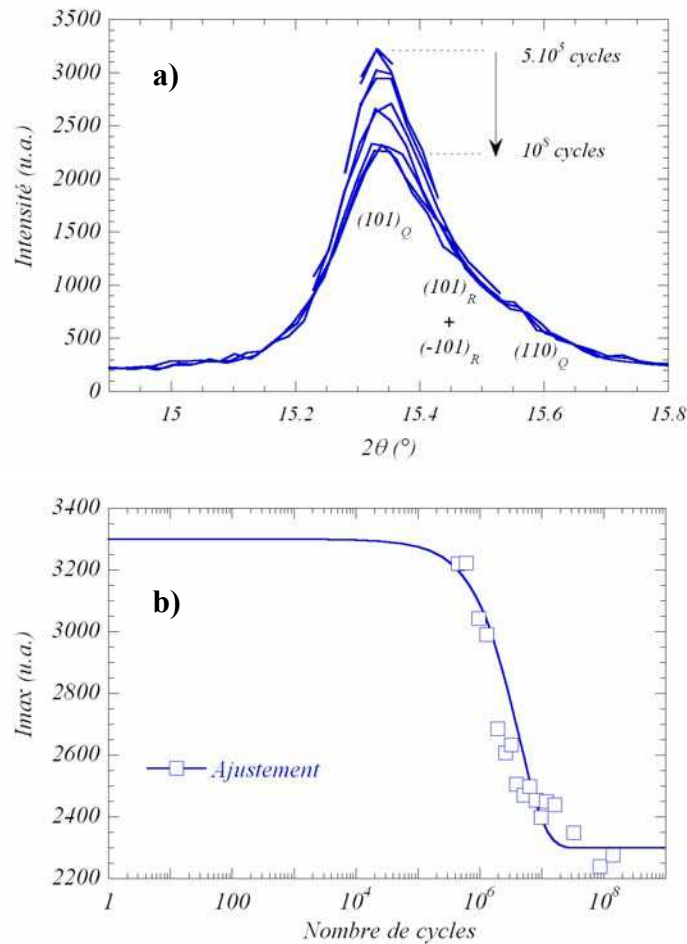
La Figure 2-52-a présente l’évolution du profil de la réflexion  $(101)_Q$  avec le nombre de cycles de renversement de polarisation. Compte tenu de la fréquence du cyclage et du temps d’acquisition, la première intensité diffractée correspond à  $5 \times 10^5$  cycles. La dernière correspond, quant à elle, à  $10^8$  cycles. Ces résultats expérimentaux montrent que l’évolution en fatigue des condensateurs Pt/PbZr<sub>0,45</sub>Ti<sub>0,55</sub>O<sub>3</sub>/Pt est caractérisée par une diminution drastique de l’intensité de la réflexion de Bragg quadratique  $(101)_Q$ .

Néanmoins, une question se pose quant à l’origine de cette diminution de la raie  $(101)_Q$ . En s’appuyant sur le raisonnement développé dans le paragraphe 2.2.2.1.1, l’évolution de

l'intensité maximale de la raie  $(101)_Q$  a été ajustée à l'aide d'une forme simplifiée du modèle de Dawber et Scott (Figure 2-52-b) :

$$I_{\max}(N) = A \times e^{\left(-\text{constante} \times \frac{N}{f}\right)} + B$$

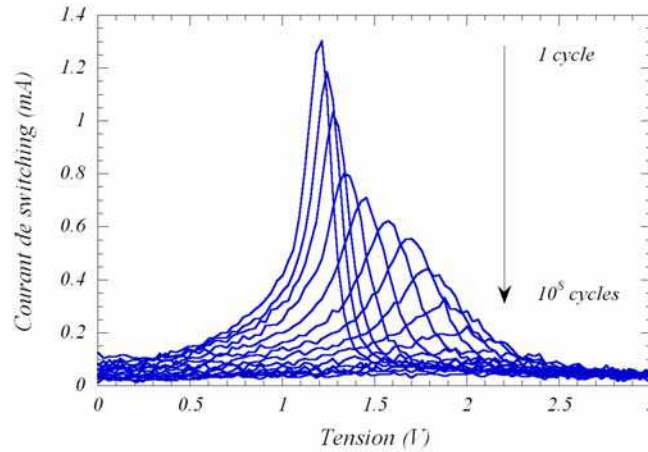
Dans cette expression, la constante a été extraite et fixée à partir des ajustements de Dawber et Scott (Dawber & Scott, 2000). Ainsi, seules les variables A et B ont été ajustées, f étant fixé à 5 kHz. La Figure 2-52-b montre un bon accord entre le modèle et les données expérimentales. Comme le prévoient Scott et Dawber, ce résultat est plutôt en faveur d'un scénario de fatigue reposant sur l'auto-organisation des lacunes d'oxygène dans les plans cristallographiques de type  $\{101\}$  ( Scott & Dawber, 2000).



**Figure 2-52** : mesure de fatigue *in situ* : (a) évolution de la réflexion  $(101)_Q$  avec la fatigue.  $5 \times 10^5$  cycles ont été appliqués pendant la mesure des trois premiers points (correspondant au premier maximum) ; (b) ajustement des variations d'intensité diffractée maximum par le modèle proposé par Dawber et Scott.

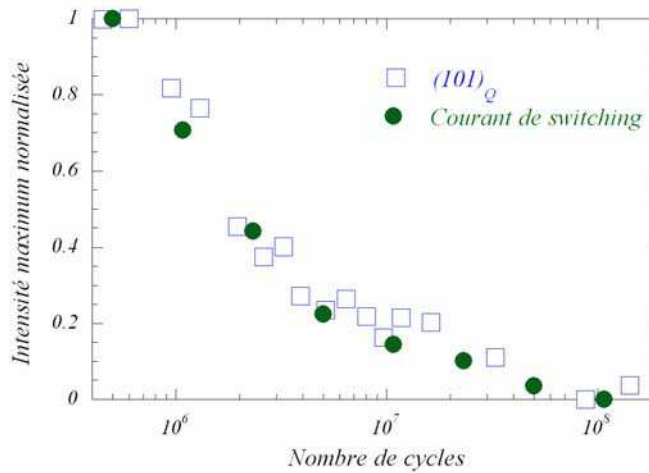
La Figure 2-53 présente l'évolution des courants de switching positifs mesurés pendant l'expérience de diffraction. Comme cela a déjà été mentionné dans le paragraphe 2.2.1.2, la

fatigue s’accompagne d’une diminution du maximum du pic de courant, d’un élargissement de la distribution en courant et d’un déplacement de cette distribution sur l’axe des tensions. En d’autres termes, la fatigue s’accompagne l’apparition d’un champ électrique interne à la couche ferroélectrique.



**Figure 2-53** : évolution, sous faisceau de rayons X, de la distribution en courant avec le cyclage.

Cette expérience *in situ* a permis d’obtenir les évolutions du profil de la réflexion  $(101)_Q$  et de la distribution du courant de switching associées au cyclage. Néanmoins, aucune corrélation directe n’a été établie entre ces grandeurs électriques et structurales. Afin de mettre en évidence une telle corrélation, les variations relatives des maxima des courants de switching et de la réflexion  $(101)_Q$  ont été normalisées après  $5 \times 10^5$  cycles de renversement de polarisation. Comme le montre la Figure 2-54, les évolutions microstructurales et électriques semblent être très clairement corrélées.



**Figure 2-54** : évolutions normalisées des maxima des courants de switching et de la réflexion  $(101)_Q$ .

En conclusion, cette expérience *in situ* a permis de mettre en évidence une corrélation directe entre la fatigue électrique des condensateurs  $\text{Pt/PbZr}_{0,45}\text{Ti}_{0,55}\text{O}_3/\text{Pt}$  et les modifications microstructurales associées. Néanmoins, ces premiers résultats ne permettent d’avoir qu’une vision partielle des modifications microstructurales au sein de la couche mince de PZT. En effet, ces expériences ont été limitées par les conditions expérimentales (détecteur ponctuel et temps d’acquisition). Des mesures complémentaires, à l’aide d’un détecteur bidimensionnel et sur un diffractomètre à plus haut flux, sont à envisager pour compléter ces premiers résultats.

### 2.2.2.3 Conclusion

Des expériences de diffraction de rayons X à haute résolution ont été menées, au LURE, sur des condensateurs  $\text{Pt/PbZr}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_3/\text{Pt}$  et, à l’ESRF, sur des condensateurs  $\text{Pt/PbZr}_{0,45}\text{Ti}_{0,55}\text{O}_3/\text{Pt}$ . Dans les deux cas, des expériences *ex situ* ont été menées sur différents condensateurs préalablement cyclés puis polarisés dans un état rémanent identifié. Les expériences à l’ESRF ont été complétées par une étude *in situ* de l’évolution combinée des propriétés électriques et microstructurales d’un condensateur  $\text{Pt/PbZr}_{0,45}\text{Ti}_{0,55}\text{O}_3/\text{Pt}$  en réponse au cyclage électrique. Dans ce cas précis, l’évolution de la microstructure est associée, non pas à un état de polarisation rémanent, mais à un état de polarisation moyen. L’objectif principal de toutes ces analyses était de corréler les évolutions électriques et microstructurales associées à la fatigue des condensateurs ferroélectriques. Pour résumer, plusieurs faits marquants peuvent être dégagés :

- (i) L’ensemble des expériences *ex situ* et *in situ* a permis de montrer que le phénomène de fatigue est accompagné de modifications microstructurales importantes au sein des films minces de PZT. La diffraction des rayons X à haute résolution apparaît comme une technique bien adaptée à l’étude microstructurale des mécanismes de défaillance tels que la fatigue.
- (ii) Dans les expériences *ex situ*, les études ont montré que les modifications microstructurales associées au phénomène de fatigue dépendent très directement de la composition des films minces, de leur texture et de l’état de polarisation rémanente dans lequel ils se trouvent. Pour les deux compositions analysées, les phénomènes de wake-up des domaines ferroélectriques et de fatigue ont pu être associés à des modifications microstructurales révélées par diffraction.
- (iii) Plus particulièrement, les études menées au LURE ont mis en évidence deux points cruciaux souvent discutés dans la littérature : la dépendance en

fréquence du phénomène de fatigue et son caractère irréversible dans les condensateurs ayant subi un grand nombre de cycles de renversement de polarisation. Cependant, ces analyses microstructurales auraient mérité d’être complétées par des mesures électriques ce qui n’a pas pu être le cas.

- (iv) Les expériences *ex situ* effectuées à l’ESRF ont montré l’influence de l’état de polarisation et donc de l’arrangement en domaines ferroélectriques sur l’intensité diffractée. Ces résultats viennent confirmer ceux obtenus sur les condensateurs Pt/SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>/Pt présentés dans le paragraphe 2.1.3.1.
- (iv) Enfin, les mesures *in situ* ont montré une corrélation directe entre les propriétés électriques et microstructurales au sein du matériau. Le scénario de fatigue envisagé pour expliquer cette corrélation est l’auto-organisation des lacunes d’oxygène dans les plans de type {101}. Cependant, cette hypothèse, en accord avec la littérature, nécessite d’être vérifiée par des expériences complémentaires. Il faut aussi noter que dans ces expériences de cyclage sous faisceau, l’impact éventuel de l’irradiation X n’a pas été pris en compte. Nous reviendrons sur ce problème dans les prochains paragraphes.

### 2.2.3 Impact de l’irradiation X

Comme dans le cas de condensateurs Pt/SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>/Pt, l’impact de l’irradiation X associée à des stresses électriques a été étudié sur les condensateurs Pt/PbZr<sub>0,45</sub>Ti<sub>0,55</sub>O<sub>3</sub>/Pt. Dans un premier temps, l’effet combiné de l’irradiation X et du cyclage carré a été analysé à partir d’expériences *ex situ* et *in situ*. D’autre part, l’accélération des mécanismes de défaillance associés à l’application, sous faisceau de rayons X, d’une tension continue aux bornes du condensateur a été étudiée en utilisant la même méthodologie que celle présentée dans le paragraphe 2.1.4.2.1. Ainsi, les cinétiques de dégradation des propriétés électriques, à 0 V et 3 V, ont été étudiées.

#### 2.2.3.1 Effet du cyclage

Comme cela a été précisé précédemment, l’effet combiné du cyclage par une tension alternative carrée et de l’irradiation X a été appréhendé à l’aide de deux types d’études. Dans un premiers temps, la réponse électrique des condensateurs Pt/PbZr<sub>0,45</sub>Ti<sub>0,55</sub>O<sub>3</sub>/Pt étudiés par diffraction dans la section 2.2.2.1.2 a été mesurée juste après irradiation. Chaque condensateur se trouvant dans un état de polarisation rémanente relatif au nombre de cycles de fatigue qu’il a subi, il est possible d’analyser l’interaction entre l’irradiation et la structure

en domaines résultant des sollicitations électriques externes. Dans une seconde partie, l'influence de l'irradiation a été analysée *in situ* à la fois à l'ESRF (cf. section 2.2.2.2) et sur la ligne H10 au LURE.

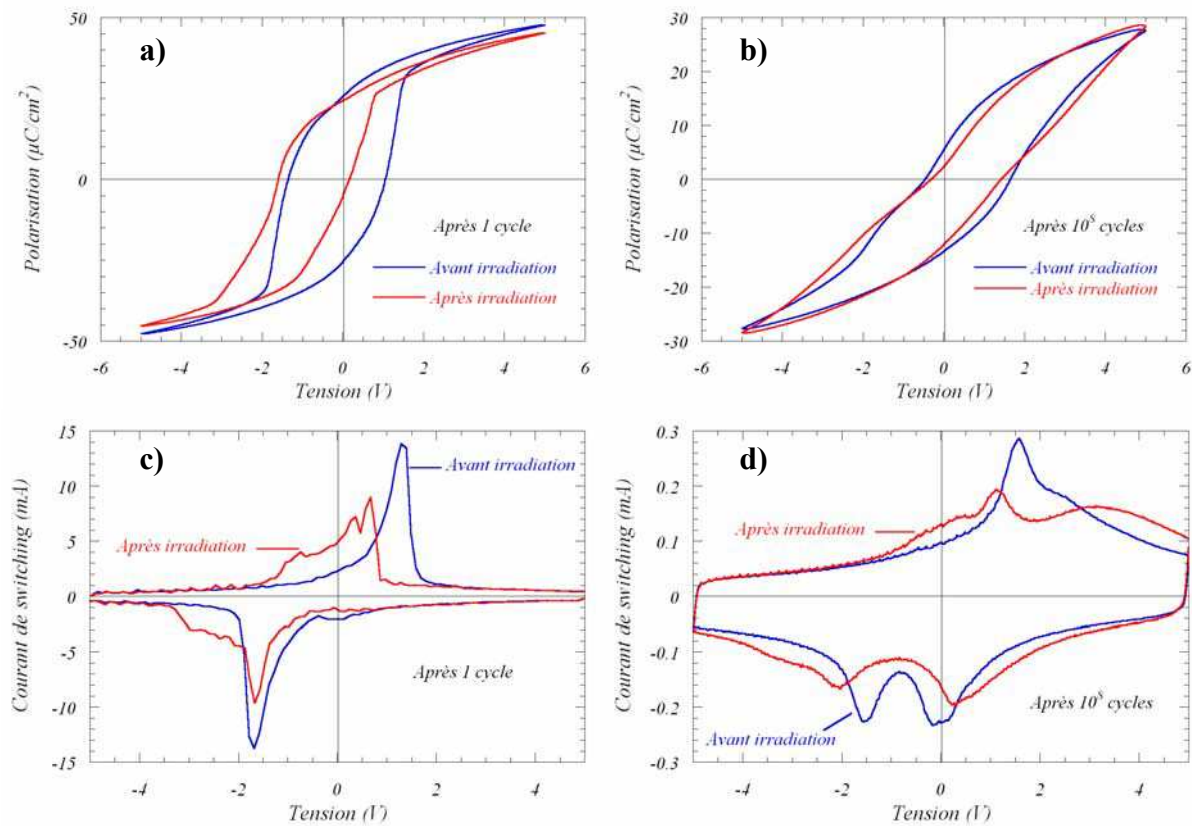
#### 2.2.3.1.1 Expériences *ex situ* : étude des condensateurs fatigués puis irradiés

La Figure 2-55 compare les cycles d'hystérésis et les courants de switching mesurés avant et après irradiation (à 100 Hz et  $\pm 5$  V) sur des condensateurs  $\text{Pt/PbZr}_{0,45}\text{Ti}_{0,55}\text{O}_3/\text{Pt}$  ayant subi 1 cycle (figures 2-55-a et 2-55-c) ou  $10^8$  cycles (figures 2-55-b et 2-55-d). Dans les deux cas, le temps sous faisceau de rayons X (nécessaire pour l'expérience de diffraction) était identique ( $\sim 80$  minutes). L'évolution des cycles d'hystérésis et des courants de switching suggère que l'influence de l'irradiation dépend directement du nombre de cycles de renversement de polarisation préalablement appliqués aux condensateurs.

- (i) L'irradiation induit un déplacement du cycle d'hystérésis qui renforce l'état de polarisation rémanente dans lequel se trouve l'échantillon ( $P_{r+}$  dans ce cas) (Figure 2-55). Ce phénomène d'imprint induit par l'irradiation est en accord avec les observations de Leray *et al.* (Leray *et al.*, 1997) et de Kholkin *et al.* (Kholkin *et al.*, 2001) sur des condensateurs à base de PZT mais aussi avec les résultats présentés dans la section 2.1.4.1 pour les condensateurs à base de SBT. D'autre part, comme cela a été discuté dans la section 2.2.1.2, la Figure 2-55-b montre un déplacement du cycle d'hystérésis en réponse au cyclage. Cependant, contrairement à la Figure 2-55-a, il semble que l'irradiation ne crée aucun champ électrique interne additionnel en faveur de l'état de polarisation rémanente préalablement établi. On peut en déduire que plus la fatigue est importante, plus la polarisation rémanente est faible et plus l'impact de l'irradiation est négligeable. Ceci est en accord avec les travaux de Warren *et al.* montrant que plus la polarisation est faible plus le déplacement du cycle d'hystérésis est faible (Warren *et al.*, 1996b). De plus, cette interprétation est totalement corroborée par la Figure 2-56 qui met en évidence une compétition entre le déplacement du cycle induit par le cyclage et celui lié à l'irradiation (les condensateurs étant polarisés dans l'état rémanent positif après cyclage). Il faut toutefois noter que, dans le cas où le condensateur est polarisé négativement, le déplacement initial induit par le cyclage ( $10^6$  cycles) est renforcé par l'irradiation. Pour résumer, ces expériences montrent que les défauts introduits par l'irradiation



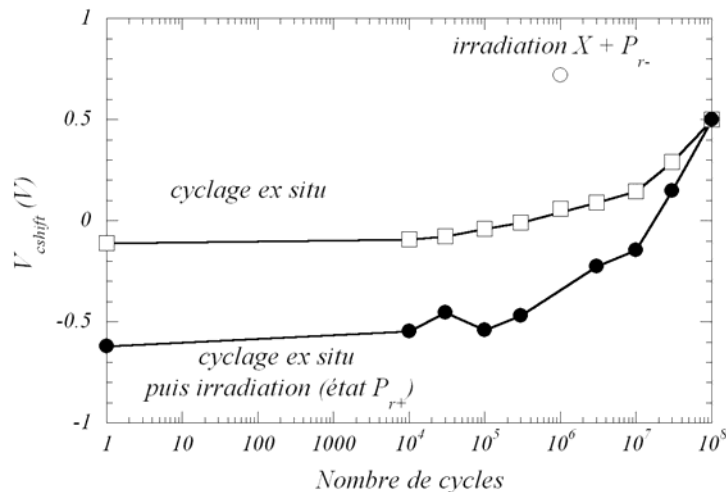
ont d’autant moins d’effet que le condensateur est préalablement dégradé. Ceci met en évidence le caractère “figé” d’un condensateur fatigué.



**Figure 2-55 :** comparaison des cycles d’hystérésis dynamiques avant (en bleu) et après irradiation (en rouge) dans le cas d’un échantillon polarisé non fatigué (a) et pour un condensateur fatigué et polarisé (b). Les courants de switching correspondants sont présentés sur les figures (c) et (d) respectivement.

- (ii) La forme des cycles d’hystérésis est également profondément modifiée : quel que soit le nombre de cycles de fatigue appliqués aux condensateurs, l’irradiation induit une diminution globale de polarisation et de l’intensité du maximum du pic de courant. D’autre part, l’irradiation provoque l’apparition (figures 2-55-a et 2-55-b) d’un resserrement au centre du cycle d’hystérésis. Ceci se retrouve également sur les courants de switching puisque l’irradiation provoque une modification drastique de la distribution des courants de switching (Figure 2-55-c). Si celle-ci ne présente qu’un pic avant irradiation, plusieurs pics sont visibles après irradiation. Ceci indique l’apparition, au sein du matériau, de populations de domaines n’ayant pas les mêmes caractéristiques de switching. De plus, la Figure 2-55-d montre, qu’après fatigue, les deux pics de courants induits par le cyclage (cf. section 2.2.1.2) se séparent sous l’effet de l’irradiation et s’accompagnent de

l'apparition d'un troisième pic de courant. Ces résultats sont très différents de ceux obtenus sur des condensateurs à base de SBT (cf. paragraphe 2.1.4.1). En effet, les condensateurs Pt/SBT/Pt polarisés puis irradiés, ne présentaient pas de pics de courant supplémentaires. Une origine possible de cette différence tient à la qualité des échantillons et en particulier à la qualité des interfaces.

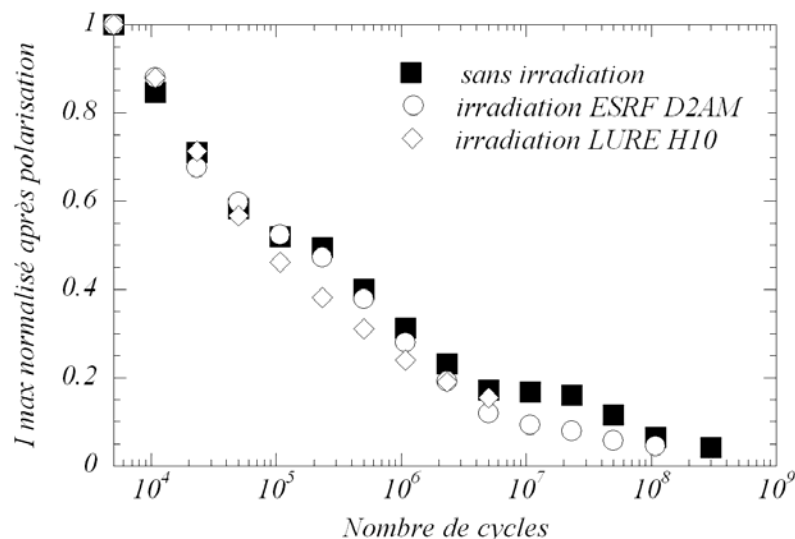


**Figure 2-56 :** déplacement du cycle d’hystérésis induit par le cyclage électrique (en bleu) ou par l’irradiation (en vert) pour des condensateurs polarisés positivement. En rouge est indiqué le déplacement en tension d’un condensateur ayant subi  $10^6$  cycles, polarisé négativement puis irradié.

### 2.2.3.1.2 Expériences *in situ* : effet du cyclage sous irradiation

Le paragraphe 2.2.2.2 a déjà abordé l’effet du cyclage électrique sous irradiation puisqu’il a été possible de corréler l’évolution d’une raie de diffraction à la variation des courants de switching mesurés *in situ*. Le même type de mesure a été reproduit sur la ligne H10 au LURE (énergie de 9 keV et flux de  $2 \times 10^{10}$  photons/sec/mm<sup>2</sup>). La Figure 2-57 compare l’évolution des maxima des courants de switching normalisés mesurés en fonction du nombre de cycles de renversement de polarisation avec et sans irradiation. L’irradiation X associée au cyclage ne semble pas accélérer le phénomène de fatigue. Ce constat n’est pas en accord avec les résultats usuellement reportés dans la littérature et qui sont en faveur d’une accélération de la fatigue sous irradiation UV pour des échantillons LSCO/PZT/LSCO (Dimos *et al.*, 1996). Dimos *et al.* ont attribué cette accélération au piégeage de charges électroniques dans l’épaisseur du matériau ferroélectrique. Cependant, dans les condensateurs étudiés ici, les électrodes utilisées sont en platine, ce qui, au contraire des électrodes oxydes, favorise un scénario de fatigue impliquant l’électromigration de lacunes d’oxygène (Scott *et al.*, 1991 ;

Desu & Yoo, 1993 ; Dimos *et al.*, 1996). Selon Grossman *et al.* (Grossman *et al.*, 2002), la mobilité des lacunes d'oxygène n'est pas ou peu influencée par l'irradiation. Ainsi, si l'électromigration de lacunes d'oxygène, assistée par le cyclage électrique, est le mécanisme dominant la fatigue dans les condensateurs Pt/PbZr<sub>0,45</sub>Ti<sub>0,55</sub>O<sub>3</sub>/Pt, l'irradiation ne peut avoir qu'un effet réduit. Ce résultat justifie donc, *a posteriori*, l'analyse de diffraction *in situ* effectuée précédemment.



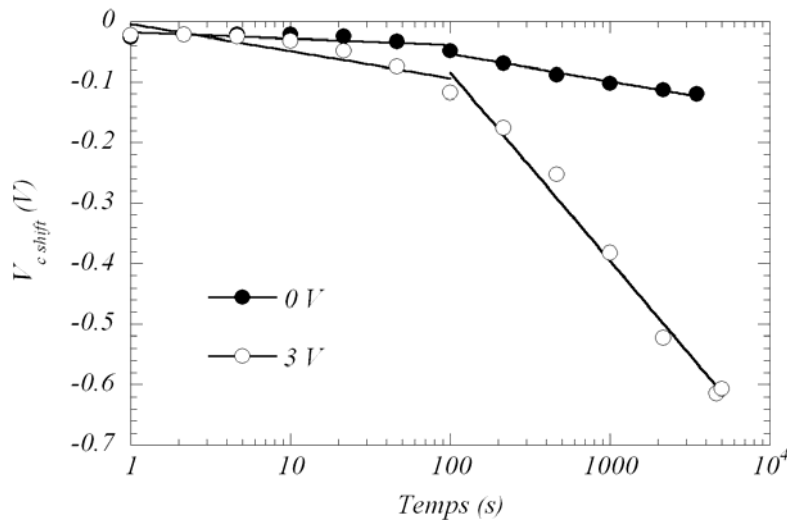
**Figure 2-57** : évolution, avec ou sans irradiation, du maximum du pic de courant positif (normalisé après 10<sup>4</sup> cycles) en fonction du nombre de cycles de renversement de polarisation.

En conclusion, les résultats électriques des expériences de fatigue *in situ* semblent mettre en évidence le rôle des lacunes d'oxygène. De plus, la corrélation des propriétés électriques et microstructurales établie dans la section 2.2.2.2 vient renforcer cette hypothèse. Néanmoins, ces premiers résultats doivent être complétés par d'autres études permettant de mieux séparer l'influence des espèces électroniques et des lacunes d'oxygène dans la fatigue des condensateurs à base de PZT.

### 2.2.3.2 Effet de la tension continue

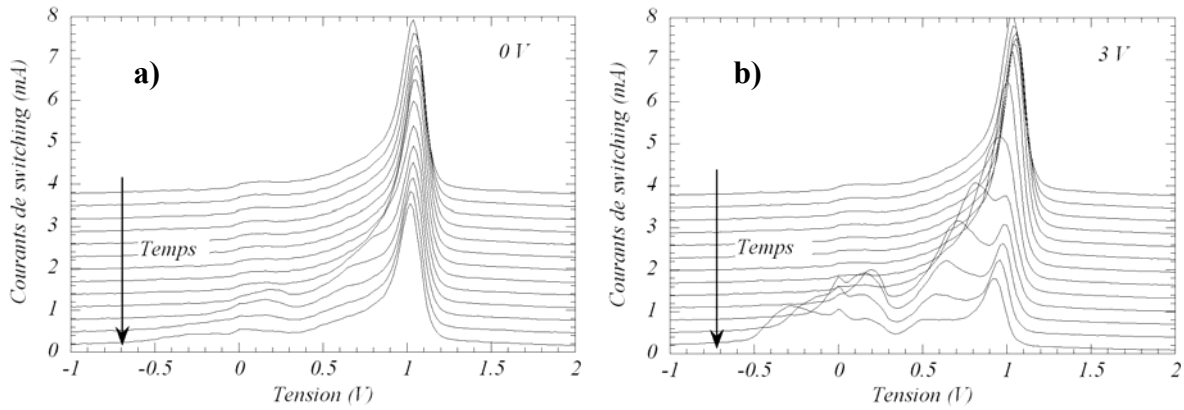
Comme cela a été fait sur les condensateurs Pt/SBT/Pt, l'influence de l'irradiation associée à une tension continue a été étudiée sur les condensateurs Pt/PbZr<sub>0,45</sub>Ti<sub>0,55</sub>O<sub>3</sub>/Pt. Deux protocoles différents ont été utilisés : dans le premier cas, les pointes étaient connectées au condensateur afin de mesurer la réponse électrique sous irradiation mais aucune tension continue n'était appliquée. Dans le second cas, une tension continue d'amplitude 3 V était appliquée pendant l'irradiation. Ces expériences, menées au LURE sur la ligne H10, ont permis de suivre les cinétiques de dégradation des propriétés électriques. La Figure 2-58

présente l'évolution du déplacement du cycle d'hystérésis sur l'axe des tensions en fonction du temps. Ce déplacement s'effectue vers les tensions négatives quelle que soit la tension continue appliquée ce qui met, encore une fois, en évidence l'influence de l'état de polarisation fixé dans le condensateur pendant l'irradiation : à 0 V, le condensateur est dans un état de polarisation rémanente  $P_{r+}$  résultant des premières mesures de cycles d'hystérésis ; à 3 V le condensateur est dans un état de polarisation “à saturation” ( $P_{\max+}$ ). Le déplacement du cycle d'hystérésis est nettement plus prononcé dans le cas où l'échantillon est soumis à une tension continue de 3 V. Ce comportement, en accord total avec les résultats présentés dans la littérature (Grossman *et al.*, 2000), est complètement différent de celui observé pour les condensateurs Pt/SBT/Pt (paragraphe 2.1.4.2). Ceci laisse à penser que les mécanismes physiques de dégradation sont différents dans les deux cas.



**Figure 2-58 :** cinétiques d'accélération du vieillissement sous irradiation : évolution du déplacement du cycle d'hystérésis en fonction du temps d'irradiation avec une tension continue de 3 V et 0 V. Chaque cinétique est ajustée par 2 lois logarithmiques (avant et après 100 secondes).

La Figure 2-59 présente l'évolution des courants de switching (positifs) mesurés pendant l'irradiation à 0 et 3 V. Là encore, les résultats mettent en évidence une accélération du vieillissement associée à la combinaison de la tension continue et de l'irradiation. En effet, dans le cas où la tension continue de 3 V est appliquée, il y a apparition de multiples pics dans la distribution de courant. En revanche, à 0 V, seuls deux ou trois pics peuvent être distingués. De plus, il faut noter, que la diminution du pic de courant maximum est nettement plus importante à 3 V.



**Figure 2-59** : évolution des courants de switching (positifs) au cours des expériences d’irradiation sous tension continue de 0 V et 3 V.

En conclusion, comme dans le cas des condensateurs Pt/ST/Pt, l’irradiation conduit à une accélération de la dégradation des propriétés électriques du matériau qui se caractérise, notamment, par un déplacement du cycle d’hystérésis et des courants de switching sur l’axe des tensions. Cependant, malgré quelques similitudes, ces expériences mettent en évidence une différence de comportement très importante entre les condensateurs à base de  $\text{PbZr}_{0,45}\text{Ti}_{0,55}\text{O}_3$  et de ST. En effet, dans le cas des condensateurs Pt/ $\text{PbZr}_{0,45}\text{Ti}_{0,55}\text{O}_3$ /Pt, la combinaison de l’irradiation et d’une tension continue (3 V) aux bornes du condensateur accélère la dégradation qui se manifeste par l’apparition de plusieurs pics dans la distribution de courant de switching. En revanche, le même type de sollicitation ne conduit pas aux mêmes observations dans les condensateurs Pt/ST/Pt. En effet, la cinétique de dégradation à -3 V semblait moins importante qu’à 0 V et se manifestait simplement par un déplacement de la distribution de courant sans apparition de pics supplémentaires. Plusieurs arguments peuvent être avancés pour expliquer ce phénomène :

- (i) Le premier argument concerne l’arrangement en domaines ferroélectriques sous une tension de 3 V. Dans le cas des condensateurs Pt/ST/Pt, 3 V suffisent à porter le condensateur dans un état de saturation correspondant à un arrangement quasi-monodomaine (paragraphe 2.1.4.2). Dans le cas des condensateurs Pt/ $\text{PbZr}_{0,45}\text{Ti}_{0,55}\text{O}_3$ /Pt, la texture (111) moyenne et la coexistence des phases quadratiques et rhomboédrique ne permettent pas de garantir un arrangement quasi-monodomaine à 3 V. Dès lors, dans le cas des condensateurs de Pt/ $\text{PbZr}_{0,45}\text{Ti}_{0,55}\text{O}_3$ /Pt, le phénomène de piégeage de charges au parois de domaines doit être envisagé.

- (ii) Le second point concerne le rôle des lacunes d'oxygène, celui-ci étant négligé dans SBT alors qu'il est prédominant dans PZT. Il peut donc être, en partie, à l'origine des différences de comportement entre les deux matériaux.
- (iii) Enfin, comme cela a été évoqué en introduction, les condensateurs de PZT ne sont pas destinés à être intégrés dans une architecture silicium submicronique. Ainsi, la qualité intrinsèque des échantillons et en particulier celle des interfaces entre le film ferroélectrique et les électrodes est probablement moindre par rapport aux condensateurs Pt/SBT/Pt. Nous avons mentionné que les échantillons de SBT présentaient une très bonne qualité des interfaces. Il serait donc nécessaire, d'effectuer une étude équivalente sur les condensateurs Pt/PbZr<sub>0,45</sub>Ti<sub>0,55</sub>O<sub>3</sub>/Pt. Néanmoins, des premiers résultats obtenus par Shur *et al.* sur des films minces de PZT montrent une variation moyenne de l'épaisseur du film de l'ordre de 30 % (Shur *et al.*, 2003b) alors qu'elle n'est que de 5 % pour les films minces de SBT.

#### 2.2.4 Bilan des études sur les condensateurs de PZT

Les études sur les condensateurs élémentaires à base de PZT ont été menées en associant les mesures électriques à la collecte de données de diffraction de rayons X. Ces investigations ont porté sur deux compositions distinctes de PZT : l'une (PbZr<sub>0,3</sub>Ti<sub>0,7</sub>O<sub>3</sub>) correspondant à une phase de symétrie quadratique et l'autre (PbZr<sub>0,45</sub>Ti<sub>0,55</sub>O<sub>3</sub>) correspondant à la zone morphotropique où coexistent deux phases de symétries quadratique et rhomboédrique. La première composition a été étudiée sur la ligne DW22 au LURE (expériences *ex situ*) et la seconde sur la ligne D2AM à l'ESRF (expériences *ex situ* et *in situ*). De manière très synthétique, deux faits marquants peuvent être notés :

- (i) Dans les expériences *ex situ*, des modifications microstructurales ont été associées aux phénomènes de “wake-up” des domaines ferroélectriques et de fatigue. De plus, la composition, la texture, et l'état de polarisation du film mince ferroélectrique influencent de manière significative les modifications microstructurales liées au phénomène de fatigue. Par ailleurs, l'influence de la fréquence de cyclage sur l'évolution des propriétés électriques associées à la fatigue a été mise en évidence par diffraction. Pour expliquer ce phénomène, l'auto-organisation des lacunes d'oxygène dans les plans cristallographiques de types {101} a été envisagée.

- (ii) D'autre part, les mesures *in situ* ont permis de corréler les évolutions des propriétés électriques et microstructurales des condensateurs Pt/PbZr<sub>0,45</sub>Ti<sub>0,55</sub>O<sub>3</sub>/Pt. Ces premières mesures semblent, encore une fois, en faveur d'un mécanisme de fatigue régi par l'électromigration des lacunes d'oxygène au sein de la couche ferroélectrique.

Par ailleurs, l'analyse de l'influence de l'irradiation X (étudiée sur les lignes H10 au LURE et D2AM à l'ESRF) sur les propriétés électriques des condensateurs Pt/PbZr<sub>0,45</sub>Ti<sub>0,55</sub>O<sub>3</sub>/Pt a permis de révéler plusieurs phénomènes :

- (i) L'impact de l'irradiation sur des condensateurs préalablement fatigués puis polarisés est d'autant plus faible que le nombre de cycles de fatigue est important. En d'autres termes, l'irradiation a d'autant moins d'impact que le nombre de domaines préalablement figés est important.
- (ii) L'irradiation X ne semble pas être un facteur accélérateur de la fatigue lorsqu'elle est combinée au cyclage électrique. Cet argument semble mettre en évidence le rôle des lacunes d'oxygène (au détriment des espèces électroniques induites par l'irradiation) comme facteur prépondérant dans l'apparition du phénomène de fatigue dans les couches minces de PZT. Néanmoins, sur la base de ces résultats, des études complémentaires doivent être menées pour comprendre complètement les mécanismes régissant l'interaction entre l'irradiation X et la structure en domaines, ceci afin de séparer l'influence des espèces électroniques générées par l'irradiation de celle des lacunes d'oxygène.
- (iii) Enfin, il a été montré que, conformément à des études publiées dans la littérature, les mécanismes de défaillance induits par l'irradiation X peuvent être accélérés par l'application d'une tension continue aux bornes des condensateurs Pt/PbZr<sub>0,45</sub>Ti<sub>0,55</sub>O<sub>3</sub>/Pt pendant l'exposition aux radiations.

## 2.3 Synthèse du chapitre

L'approche développée dans ce chapitre a consisté à mener en parallèle des études électriques et microstructurales sur des condensateurs ferroélectriques élémentaires à base de SBT et de PZT. De plus, l'impact de l'irradiation X sur les propriétés électriques des condensateurs Pt/PbZr<sub>0,45</sub>Ti<sub>0,55</sub>O<sub>3</sub>/Pt et Pt/SBT/Pt a été mis en évidence et analysé en détail. Toutes ces études ont été menées en associant des expériences *ex situ* et *in situ*. Elles ont permis d'examiner le comportement électrique et microstructural des condensateurs en relation avec la nature du matériau ferroélectrique en couche mince, sa composition, sa texture et son état de polarisation. De plus, les mécanismes physiques responsables de la défaillance ont été discutés sur la base des différents modèles proposés dans la littérature. De manière synthétique, plusieurs faits importants peuvent être mis en avant :

- Sur le plan électrique:
  - (i) Conformément aux résultats reportés dans la littérature, les condensateurs Pt/PZT/Pt présentent une plus grande polarisation rémanente et une plus faible résistance à la fatigue que les condensateurs Pt/SBT/Pt. La polarisation plus importante dans les PZT est liée à la texture des films minces et aux plus grandes distorsions de maille. En revanche, leur plus faible résistance à la fatigue est généralement attribuée au rôle joué par les lacunes d'oxygène.
  - (ii) La composition et la texture des films de PZT influence également l'endurance des condensateurs. Ainsi, il a été montré qu'une couche ferroélectrique présentant une structure de symétrie quadratique et une forte texture [111] est plus sensible à la fatigue électrique qu'une couche dont la composition correspond à la zone morphotropique (coexistence des phases quadratique et rhomboédrique).
- Sur le plan microstructural :
  - (i) Il a été montré que, pour chaque type de condensateur (Pt/PbZr<sub>0,45</sub>Ti<sub>0,55</sub>O<sub>3</sub>/Pt et Pt/SBT/Pt), les deux états de polarisation rémanente peuvent être distingués par diffraction des rayons X.
  - (ii) D'autre part, les modifications microstructurales provoquées par le cyclage électrique dépendent, en grande partie, de la composition et de la texture du film mince. Ainsi, des expériences *ex situ* ont montré que les changements



microstructuraux associés aux phénomènes de “wake-up” des domaines ferroélectriques et de fatigue varient fortement d’un condensateur Pt/PbZr<sub>0,3</sub>Ti<sub>0,7</sub>O<sub>3</sub>/Pt à un condensateur Pt/PbZr<sub>0,45</sub>Ti<sub>0,55</sub>O<sub>3</sub>/Pt. Par exemple, la fatigue des condensateurs Pt/PbZr<sub>0,3</sub>Ti<sub>0,7</sub>O<sub>3</sub>/Pt s’accompagne d’une distorsion de la maille cristallographique et d’une perte significative de l’intensité normalisée des réflexions (101) et (110). Dans les condensateurs Pt/PbZr<sub>0,45</sub>Ti<sub>0,55</sub>O<sub>3</sub>/Pt, la fatigue s’accompagne d’une transition de phase en faveur de la phase rhomboédrique et d’un processus de switching des domaines à 90°.

- (iii) Enfin, des expériences *in situ* ont été menées sur les condensateurs Pt/ST/Pt et Pt/PbZr<sub>0,45</sub>Ti<sub>0,55</sub>O<sub>3</sub>/Pt. Dans le premier cas, le cyclage n’induit pas ou peu de modification de la microstructure. En revanche, ces expériences *in situ* ont permis d’établir une corrélation entre les évolutions microstructurales et électriques des condensateurs Pt/PbZr<sub>0,45</sub>Ti<sub>0,55</sub>O<sub>3</sub>/Pt en réponse à la fatigue électrique.
- Impact de l’irradiation X sur les propriétés électriques des condensateurs Pt/PbZr<sub>0,45</sub>Ti<sub>0,55</sub>O<sub>3</sub>/Pt et Pt/ST/Pt:
  - (i) L’irradiation d’un condensateur ferroélectrique dont l’état de polarisation est fixé induit invariablement un déplacement du cycle d’hystérésis sur l’axe des tensions. Ce mécanisme de vieillissement dépend de l’arrangement en domaines ferroélectriques au sein du matériau. Ainsi, l’irradiation d’un condensateur prépolarisé ( $P_r$ ) provoque un déplacement important du cycle d’hystérésis en accord avec la prédominance d’une population de domaines. Dans le cas d’un condensateur non polarisé Pt/ST/Pt, l’irradiation induit une constriction au centre du cycle d’hystérésis caractéristique d’un arrangement aléatoire des domaines. Ces deux manifestations sont en accord avec la littérature (Chynoweth, 1959).
  - (ii) Les cinétiques de dégradation des propriétés électriques sous irradiation avec ou sans tension continue appliquée ont été étudiées. Elles mettent en évidence de grandes différences de comportement des condensateurs Pt/ST/Pt et Pt/PbZr<sub>0,45</sub>Ti<sub>0,55</sub>O<sub>3</sub>/Pt. La cinétique de dégradation à 0 V d’un condensateur Pt/ST/Pt sous irradiation se caractérise par une diminution et un élargissement du pic de courant de switching maximum (Figure 2-29).

Dans les couches de  $\text{PbZr}_{0,45}\text{Ti}_{0,55}\text{O}_3$ , ces mêmes manifestations s'accompagnent de l'apparition de plusieurs pics de courant. La différence de comportement est encore plus marquée lorsque que le condensateur est polarisé sous une tension continue de 3 V pendant l'irradiation. Dans le cas de SBT, seul un déplacement du pic de courant de switching est visible. On peut alors parler de phénomène d'imprint. Dans le cas de  $\text{Pt/PbZr}_{0,45}\text{Ti}_{0,55}\text{O}_3/\text{Pt}$ , ce déplacement est accompagné de changements drastiques de la distribution en courant. Ces différences de comportement peuvent être attribuées à des structures en domaines pré-existantes très différentes (liées en particulier à la qualité des interfaces) et au rôle des lacunes d'oxygène prédominant dans les matériaux PZT.

- (iii) Toutefois, il a été montré, dans le cas des condensateurs  $\text{Pt/SBT/Pt}$ , que la dégradation des propriétés électriques est réversible lorsque le cyclage électrique est combiné à l'irradiation X. Ce dernier argument met en évidence une compétition entre le piégeage de charge électroniques induites par l'irradiation et le dépiégeage assisté par le cyclage électrique (Al shareef *et al.*, 1996b).



### 3. Chapitre 3

## Vers l'intégration de condensateurs à trois dimensions

### Sommaire

---

<b>3.1</b>	<b>Nature des échantillons analysés .....</b>	<b>120</b>
<b>3.2</b>	<b>Caractérisations structurales et chimiques des réseaux de condensateurs.....</b>	<b>123</b>
3.2.1	Méthodologie .....	123
3.2.2	Périodicités chimiques et modélisations associées.....	124
3.2.3	Périodicité cristallographique et modélisations associées .....	128
3.2.4	Conclusion .....	132
<b>3.3</b>	<b>Contribution des bords dans les condensateurs 3D .....</b>	<b>133</b>
3.3.1	Modèles électrique et microstructural .....	133
3.3.2	Contribution des bords à la réponse électrique des condensateurs 3D .....	136
3.3.3	Comportement microstructural des bords de condensateur .....	143
3.3.4	Bilan sur l'apport des "side walls" dans la géométrie 3D .....	160
<b>3.4</b>	<b>Discussion générale sur la géométrie 3D.....</b>	<b>161</b>

---

Le chapitre précédent a traité des mécanismes physiques associés au vieillissement de condensateurs ferroélectriques élémentaires. Plus particulièrement, des études "amont" ont été menées, en collaboration étroite avec l'IMEC, sur des condensateurs à base de SBT destinés à être intégrés dans une architecture silicium submicronique (projet FLEUR). Les différentes caractérisations ont montré que, bien que présentant une bonne endurance, les condensateurs Pt/SBT/Pt ne possèdent pas une polarisation rémanente très importante. Ainsi, afin de permettre l'intégration du matériau SBT dans une architecture FeRAM associée à des technologies  $\leq 0,18 \mu\text{m}$ , il est apparu nécessaire de développer des condensateurs intégrés présentant une géométrie à trois dimensions (3D). L'intégration et l'optimisation de réseaux de condensateurs "tests" sont effectuées à l'IMEC en partenariat avec STMicroelectronics (Catane-Italie). C'est dans ce cadre que la collaboration entre l'IMEC et le L2MP a été étendue à l'étude comparée, par des mesures électriques et des analyses microstructurales, de réseaux de condensateurs à deux et à trois dimensions. Il a ainsi été possible d'effectuer des premières études sur l'impact de la géométrie du condensateur sur sa réponse électrique. Un accent particulier a été mis sur la caractérisation de l'apport des bords du condensateur ferroélectrique (encore appelés "side walls") dans la réponse électrique des condensateurs à trois dimensions. Pour ce faire, des tests électriques ont été associés à des analyses microstructurales à l'échelle d'un condensateur unique (microscopie électronique à

transmission) et à l'échelle du réseau de condensateurs (diffraction des rayons X sur source synchrotron). L'ensemble de ces études a permis de proposer un modèle électrique et microstructural du condensateur 3D.

Jusqu'à présent, seuls quelques groupes industriels (ST Microelectronics, Infineon, Fujitsu, Symetrix...) ont engagé une politique de recherche et développement axée sur la géométrie 3D. Compte tenu du caractère "novateur et confidentiel" de ces recherches, peu de travaux ont été publiés. De ce fait, il a été difficile de comparer les résultats obtenus à ceux de la littérature.

### 3.1 Nature des échantillons analysés

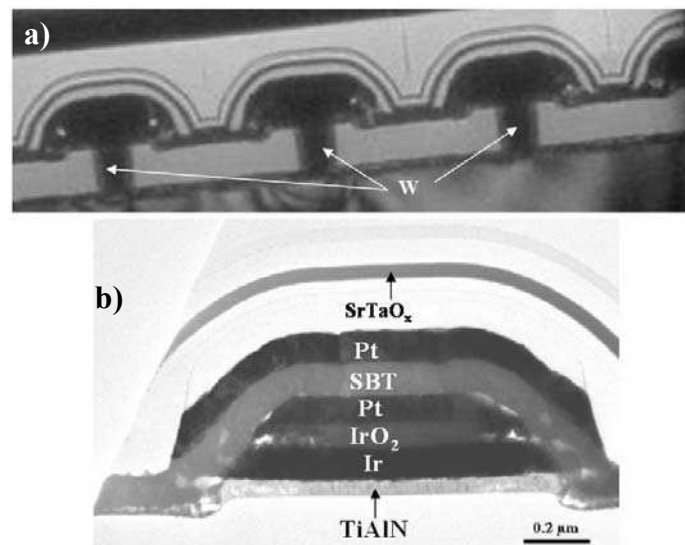
Comme cela a été précisé dans le paragraphe 1.1.2.6, les études publiées jusqu'à présent portent sur trois grands types de géométrie 3D : les condensateurs pseudo-3D empilés (Johnson *et al.*, 2003), la technologie en "trous" ("trench approach") (Joshi, 2004) et la technologie 3D verticale (Nagel *et al.* 2004). Dans le cadre du projet FLEUR, le choix technologique a été orienté vers les condensateurs pseudo 3D qui présentent la géométrie particulière indiquée sur la Figure 3-1. L'empilement des couches formant l'électrode inférieure du condensateur est de même nature que celui des condensateurs élémentaires (section 2.1.1.2). Toutefois, cette électrode Pt/IrO<sub>2</sub>/Ir/Ti(Al)N est gravée à intervalles réguliers afin de définir des motifs périodiques sur le wafer (Lisoni *et al.*, 2004). Le film mince de SBT est ensuite déposé, sur cet arrangement périodique, par MOCVD dans des conditions équivalentes à celles utilisées pour les "short loops" (400 – 440 °C). Ainsi, le film mince de SBT (~120 nm d'épaisseur) présente des "modulations" relatives à la gravure de l'électrode inférieure (Figure 3-1).

C'est l'étape de dépôt de l'électrode supérieure qui définit la géométrie (2D ou 3D) des réseaux de condensateurs (Goux *et al.*, 2004). A titre d'illustration, le condensateur de la Figure 3-1-b présente une électrode supérieure de platine qui recouvre entièrement le film mince de SBT déposé sur l'électrode inférieure. Il s'agit là d'un condensateur 3D puisque la partie du film ferroélectrique déposée sur les bords du condensateur contribue à la réponse électrique. Par opposition, un condensateur 2D, possède une électrode supérieure plus petite que l'électrode inférieure. Dans ce cas, la partie du film ferroélectrique déposée sur les bords de l'électrode inférieure ne contribue pas à la réponse électrique. En résumé :

- (i) si l'électrode inférieure est plus grande que l'électrode supérieure, le condensateur présente une géométrie 2D ;

- (ii) à l'inverse, si l'électrode supérieure est plus grande que l'électrode inférieure, il s'agit d'une géométrie 3D.

Pour terminer, deux remarques supplémentaires peuvent être faites sur la géométrie 3D. La Figure 3-1-a montre que l'électrode inférieure est déposée directement sur un plug de tungstène assurant le contact électrique. D'autre part, ces images montrent aussi que les condensateurs sont encapsulés par différentes couches de protection dont l'une d'elle a une composition de type  $\text{SrTaO}_x$ . Cette remarque aura son importance lors de la caractérisation chimique des réseaux de condensateurs, le strontium et le tantale contribuant à la fois dans la couche d'encapsulation et dans SBT.



**Figure 3-1 :** sections transverses obtenues par microscopie électronique à transmission : (a) réseau de condensateurs 3D ; (b) vue agrandie d'un condensateur 3D présentant le détail de l'empilement des couches (images obtenues par C. Turquat et V. Madigou).

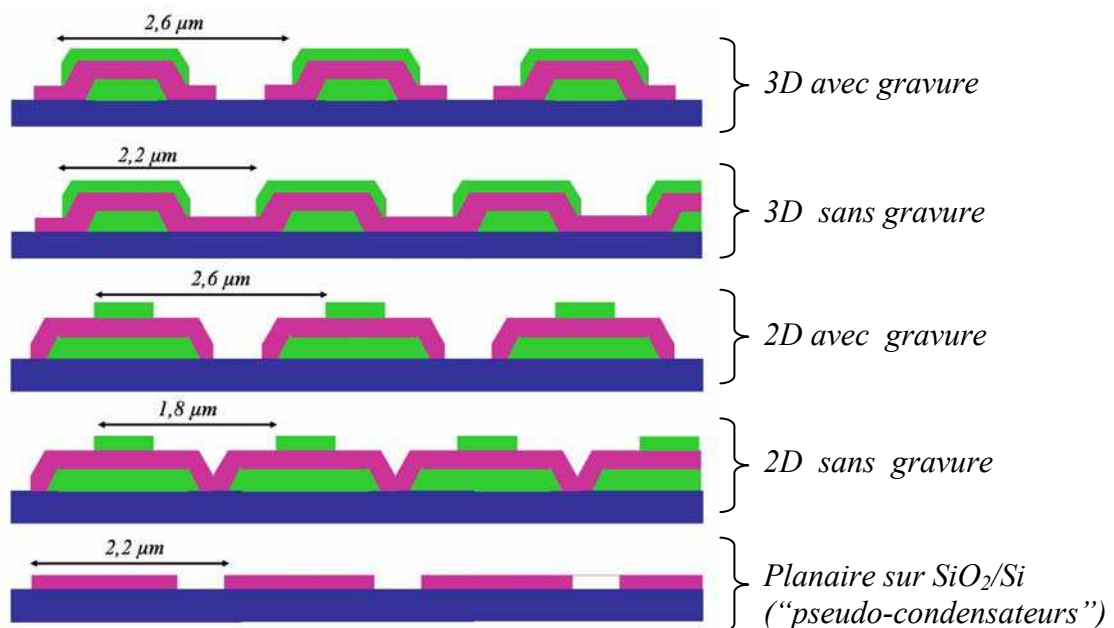
Les réseaux de condensateurs étudiés dans ce travail sont représentés schématiquement sur la Figure 3-2. Sur ces schémas, les électrodes sont représentées en vert, le substrat de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  en bleu et SBT en rose. Les coupes de la Figure 3-2 comportent seulement 3 condensateurs alors qu'en réalité les réseaux étudiés comprenaient 10 ou 50 condensateurs. Dans la direction longitudinale, ces réseaux s'étendaient sous la forme de bandes ("stripes") de 100 ou 200  $\mu\text{m}$  de long.

Les études ont porté sur cinq types de réseaux de condensateurs : condensateurs 3D avec ou sans gravure de SBT, condensateurs 2D avec ou sans gravure de SBT et "pseudo-condensateurs" de SBT gravés déposés sur  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Comme l'indique la Figure 3-2, les périodicité de ces réseaux ne sont pas identiques (2,6  $\mu\text{m}$  pour les réseaux 2D et 3D gravés, 2,2  $\mu\text{m}$  pour les réseaux 3D non gravés et "pseudo-condensateurs" et 1,8  $\mu\text{m}$  pour les réseaux

2D non gravés). Toutefois, il faut noter que l'étape de gravure est identique quel que soit le réseau et qu'elle réduit la portion de SBT déposée entre les électrodes inférieures sur une distance de  $0,8\ \mu\text{m}$ . D'autre part, c'est uniquement dans le but de caractériser d'éventuelles variations microstructurales liées à la nature du substrat que le réseau de "pseudo-condensateurs" gravés sur  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  a été étudié. En effet, ce dernier ne possédant pas d'électrode, il n'est pas possible d'effectuer des mesures électriques.

Les réseaux de condensateurs 2D et 3D étudiés ont été choisis de façon à pouvoir isoler la contribution électrique des bords de condensateurs. Le rapport des tailles des électrodes est simplement inversé entre la géométrie 2D et la géométrie 3D. Ainsi, un condensateur 2D possède une électrode inférieure (respectivement supérieure) de taille identique à celle de l'électrode supérieure (respectivement inférieure) d'un condensateur 3D. Il en résulte que la contribution électrique correspondant à la portion de SBT déposée sur la partie plane de l'électrode inférieure est identique dans les deux géométries.

Enfin, afin de lever toute ambiguïté quant à la distinction entre les réseaux de condensateurs 2D et 3D, il faut préciser que les bords de condensateurs 2D ne contribuent pas à la réponse électrique mais contribuent au niveau microstructural (intensité diffractée en particulier). Ainsi, par souci de clarté, dans la suite, les notations "2D" et "3D" des condensateurs seront toujours relatives à la contribution électrique des réseaux.



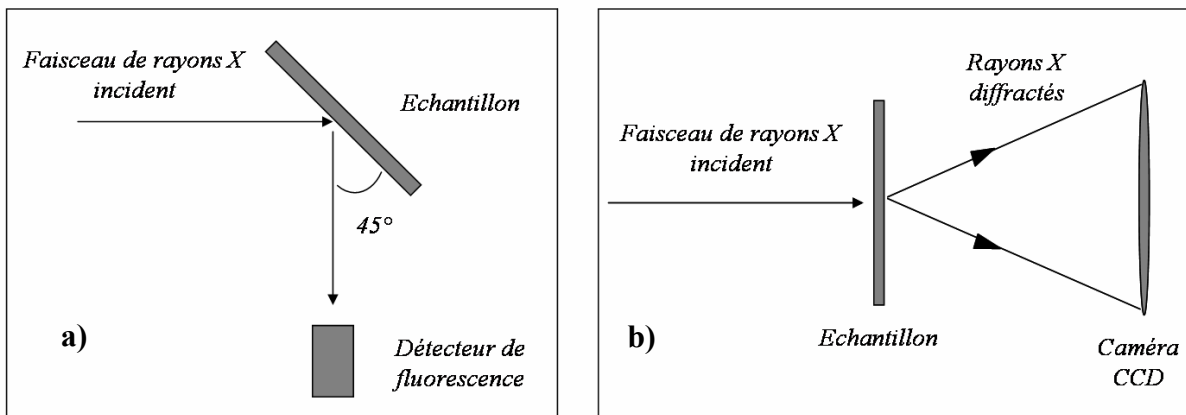
**Figure 3-2 :** nature des réseaux de condensateurs étudiés : 2D et 3D avec et sans gravure du SBT et "pseudo-condensateur" planaire dans lequel la couche de SBT est déposée sur  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Sur ces schémas, les électrodes sont représentées en vert, le substrat de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  en bleu et SBT en rose.

## 3.2 Caractérisations structurales et chimiques des réseaux de condensateurs

Avant de discuter de la contribution électrique et microstructurale de la couche SBT déposée sur les bords du condensateur en géométrie 3D, une étape préliminaire a consisté à analyser la périodicité chimique et cristallographique des réseaux de condensateurs par des investigations microstructurales. Des expériences ont été menées sur la ligne microfaisceau ID18F à l'ESRF. Le caractère multi-techniques de cette ligne a permis l'acquisition combinée de spectres de fluorescence et de diagrammes de diffraction bidimensionnels.

### 3.2.1 Méthodologie

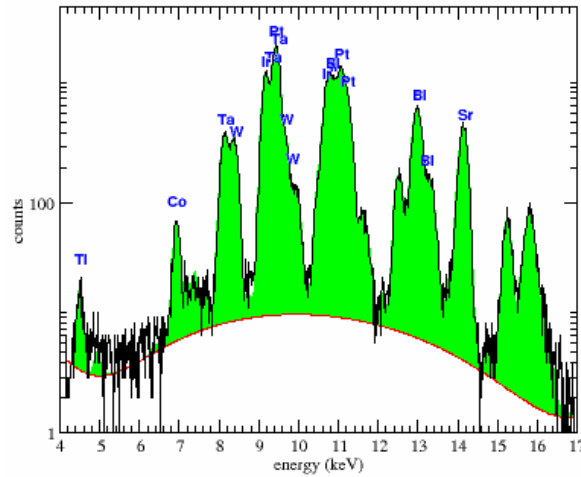
Dans ces expériences, le microfaisceau de rayons X (énergie : 28 keV), de dimensions  $1,8 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ , a été déplacé sur l'échantillon par pas de  $0,2 \mu\text{m}$ , la plus grande dimension du faisceau étant parallèle aux lignes de condensateurs. A chaque position du faisceau, un spectre de fluorescence et un diagramme de diffraction ont été enregistrés. Le principe des dispositifs expérimentaux est présenté sur la Figure 3-3.



**Figure 3-3 :** dispositifs expérimentaux schématiques utilisés sur la ligne microfaisceau ID18F à l'ESRF : a) microfluorescence X ; b) microdiffraction X.

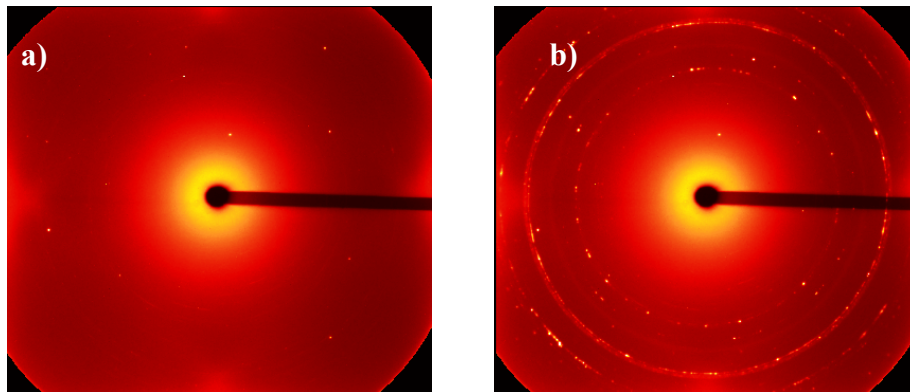
Les raies d'émission de fluorescence (seuils K, L ou M) (Figure 3-4) ont été intégrées afin d'obtenir des profils de concentration des différents éléments (Pt, Ir, Bi, Ta, Sr, Ti, W). Pour cela, l'intensité intégrée des raies de fluorescence est représentée en fonction de la position du microfaisceau sur l'échantillon. Chaque intensité intégrée a été corrigée des fluctuations du nombre de photons incidents.





**Figure 3-4 :** spectre de fluorescence X collecté sur la ligne ID18F sur un réseau de condensateurs. Chaque raie d'émission de fluorescence a été intégrée à l'aide de programmes d'intégration à l'ESRF (R. Barrett).

Les diagrammes de diffraction bidimensionnels ont été enregistrés à l'aide d'une caméra CCD (Figure 3-5). Chaque anneau de diffraction a été intégré afin d'obtenir un diagramme de diffraction "standard"  $I = f(2\theta)$ . Le haut flux disponible sur la ligne et l'utilisation d'une caméra CCD ont permis l'acquisition de diagrammes en 40 secondes et ce malgré la faible taille du faisceau. Chaque diagramme a ensuite été traité individuellement afin d'extraire l'intensité intégrée de certaines raies de diffraction. Par cette méthode, les intensités des raies de diffraction de SBT et de Pt ont pu être analysées.



**Figure 3-5 :** diagrammes de diffraction bidimensionnels enregistrés sur la ligne microfoyer ID18F à l'ESRF hors des réseaux de condensateurs (a) ou au sein des réseaux (b).

### 3.2.2 Périodicités chimiques et modélisations associées

La Figure 3-6 présente l'évolution de l'intensité intégrée des raies de fluorescence en fonction de la position du faisceau sur l'échantillon. Les Figures 3-6-a et 3-6-b sont relatives, respectivement, à un réseau de condensateurs 3D avec ou sans gravure de la couche de SBT.

Les Figures 3-6-c et 3-6-d correspondent aux réseaux 2D avec et sans gravure de la couche de SBT. Enfin, la Figure 3-6-e est associée à un réseau de “pseudo-condensateurs” où la couche de SBT est déposée sur SiO<sub>2</sub>/Si (avec étape de gravure). Dans tous les cas, les contributions du platine, du bismuth, du tantale, du strontium, du tungstène et de l'iridium sont représentées en fonction de la position du microfaisceau sur le réseau de condensateurs. A l'exception du dernier réseau (Figure 3-6-e), tous les réseaux comportaient 10 lignes de condensateurs (“stripes”).

Toutes les figures présentent des oscillations relatives à la périodicité chimique des réseaux de condensateurs. L'amplitude de ces oscillations dépend de la nature et des dimensions de l'électrode inférieure ; de la gravure de la couche de SBT ; et de la présence d'une couche d'encapsulation de SrTaO<sub>x</sub>.

*Influence de la gravure de l'électrode inférieure :*

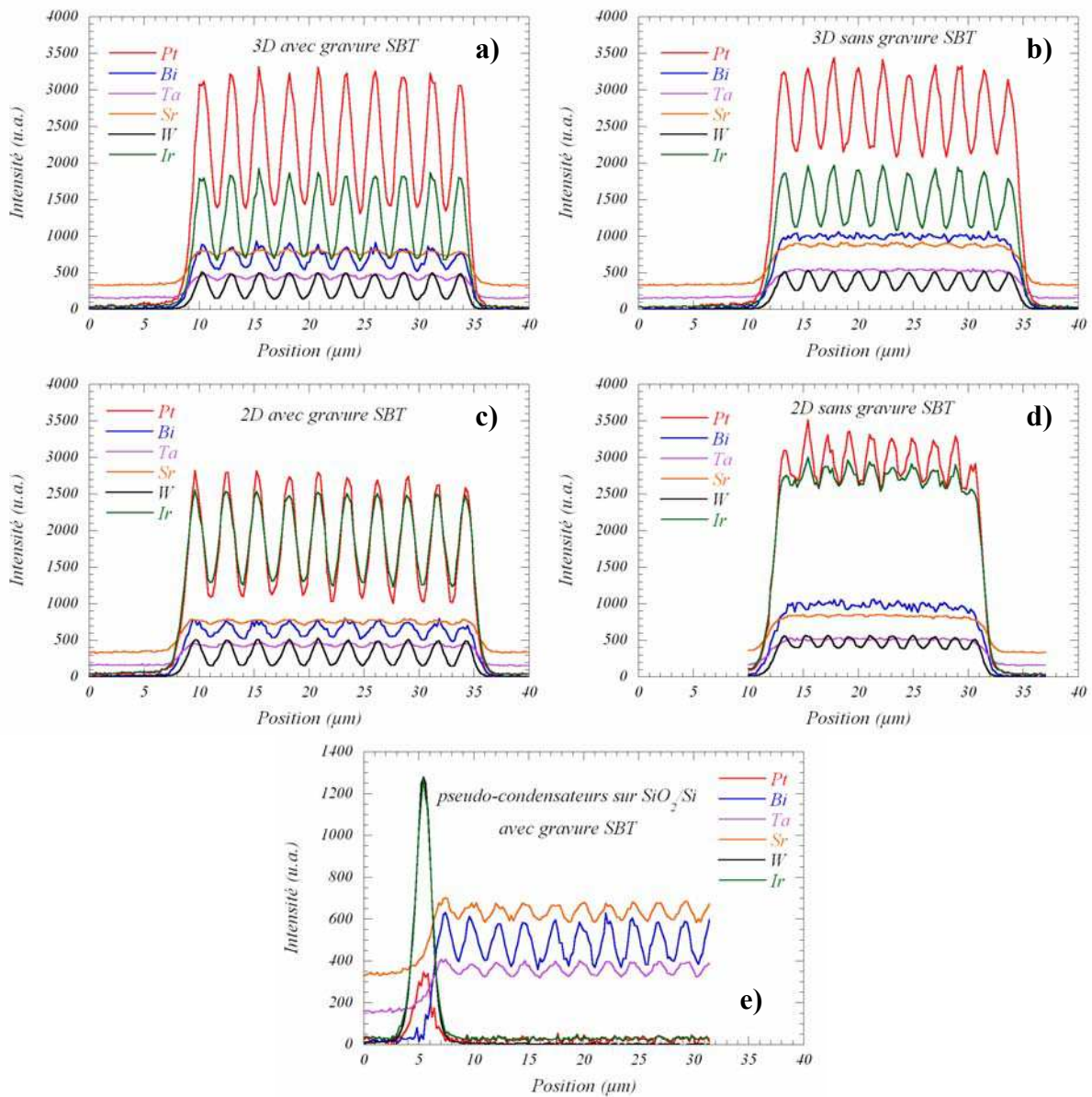
- (i) Sur tous les réseaux comportant une électrode inférieure gravée (Figures 3-6-a, 3-6-b, 3-6-c et 3-6-d), les oscillations correspondant au platine, à l'iridium et au tungstène sont en phase. Ceci est en accord avec les images MET (Figure 3-1) qui montrent que les plots de tungstène sont situés sous l'empilement Pt/IrO<sub>2</sub>/Ir/Ti(Al)N de l'électrode inférieure.
- (ii) Dans le réseau de pseudo-condensateurs sur SiO<sub>2</sub>/Si, aucun signal de fluorescence associé au tungstène, à l'iridium et au platine n'est mesuré. Ceci est en accord avec l'absence d'électrode.
- (iii) La comparaison des figures a) et b) aux figures c) et d) met en évidence la différence de taille de l'électrode inférieure entre les condensateurs 2D et les condensateurs 3D (cf. section 3.1). En effet, dans les condensateurs 3D, la concentration en platine est beaucoup plus importante que celle en iridium alors qu'elles sont équivalentes pour les condensateurs 2D. Ceci est en accord avec les tailles relatives des électrodes dans les deux configurations. En géométrie 2D, l'électrode inférieure est plus grande que l'électrode supérieure et la concentration en iridium est par conséquent plus importante.

*Influence de la gravure de la couche de SBT :*

- (i) Lorsque l'étape de gravure de la couche de SBT est effectuée (Figures 3-6-a, 3-6-c et 3-6-e), des oscillations associées aux variations de concentration en bismuth, tantale et strontium sont observées. Ces oscillations des éléments

constitutifs de SBT sont en phase avec celles du platine, de l'iridium et du tungstène lorsque le SBT est déposé sur une électrode inférieure gravée.

- (ii) Lorsque la couche de SBT n'est pas gravée (figures 3-6-b et 3-6-d), aucune oscillation n'est visible sur les éléments constitutifs de SBT. De plus, l'absence de cette étape de gravure permet de réduire l'espacement entre électrodes inférieures adjacentes et d'obtenir ainsi des réseaux de condensateurs plus denses. Ceci se manifeste par une diminution de la période et de l'amplitude des oscillations associées au platine, à l'iridium et au tungstène.

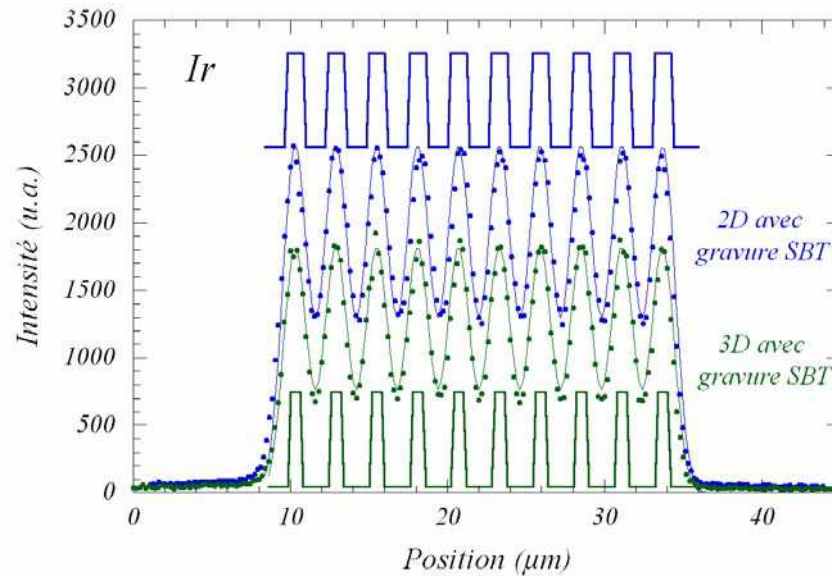


**Figure 3-6 :** expériences de microfluorescence X : évolution des concentrations en platine, bismuth, tantale, strontium, tungstène et iridium en fonction de la position (arbitraire) du microfaisceau sur le réseau de condensateurs : réseau de condensateurs 3D avec gravure du SBT (a) ou sans gravure (b) ; réseaux 2D avec gravure (c) ou sans gravure (d) ; réseau de “pseudo-condensateurs” déposés sur SiO<sub>2</sub>/Si avec gravure de SBT (e).

*Commentaires sur la présence d'une couche d'encapsulation de  $\text{SrTaO}_x$  :*

- (i) La présence d'une couche d'encapsulation constituée de strontium et de tantale est manifeste puisque, en dehors des réseaux de condensateurs, les intensités des raies de fluorescence relatives au strontium et au tantale ne sont pas nulles (ce qui n'est pas le cas du bismuth).
- (ii) Lorsque la couche de SBT est gravée (Figures 3-6-a, 3-6-c et 3-6-e), les résultats de fluorescence X montrent toujours des oscillations beaucoup plus accentuées sur le bismuth que sur le tantale et le strontium.

Malgré les tailles comparables du microfaisceau de rayons X et des motifs étudiés, l'utilisation d'un pas de scan très fin ( $0,2\ \mu\text{m}$ ) a permis d'obtenir une bonne sensibilité sur les fluctuations de composition. Ainsi, la microfluorescence X apparaît comme une technique bien adaptée à la détermination d'une cartographie chimique des réseaux de condensateurs. Une approche par modélisation a été développée afin de déterminer précisément la périodicité des réseaux analysés. Dans cette approche, le faisceau de rayons X, assimilé à une distribution gaussienne de largeur à mi-hauteur de  $1,8\ \mu\text{m}$ , est convolué à un profil en créneaux périodiques rendant compte des variations de concentration de l'élément considéré. Pour l'analyse de la gravure de l'électrode inférieure, le seuil d'émission de fluorescence de l'iridium a été choisi puisque l'iridium est le seul élément permettant de distinguer les électrodes inférieure et supérieure. A partir des images MET, un motif périodique a été établi en considérant la distance entre deux électrodes consécutives et en respectant la pente de la gravure sur les bords de l'électrode. Le produit de convolution a été effectué avec un pas de  $0,2\ \mu\text{m}$  (correspondant au pas expérimental). La modélisation de réseaux de condensateurs 2D et 3D gravés est comparée aux résultats expérimentaux sur la Figure 3-7. On observe un bon accord entre les mesures et le modèle : la périodicité chimique de  $2,6\ \mu\text{m}$  est respectée dans les deux réseaux. La modélisation des autres réseaux de condensateurs a permis de vérifier la périodicité attendue :  $1,8\ \mu\text{m}$  pour les réseaux 2D non gravés et  $2,2\ \mu\text{m}$  pour les réseaux 3D non gravés. Dans le cas des "pseudo-condensateurs" la même modélisation, effectuée sur le seuil du bismuth, a permis de vérifier la périodicité de  $2,2\ \mu\text{m}$ .



**Figure 3-7 :** comparaison des mesures de microfluorescence X (seuil de l'iridium) (points) avec les courbes modélisées (trait plein fin) à partir de la convolution d'une distribution gaussienne et d'un motif périodique (trait plein épais) décrivant les réseaux de condensateurs 2D (en bleu) et 3D (en vert).

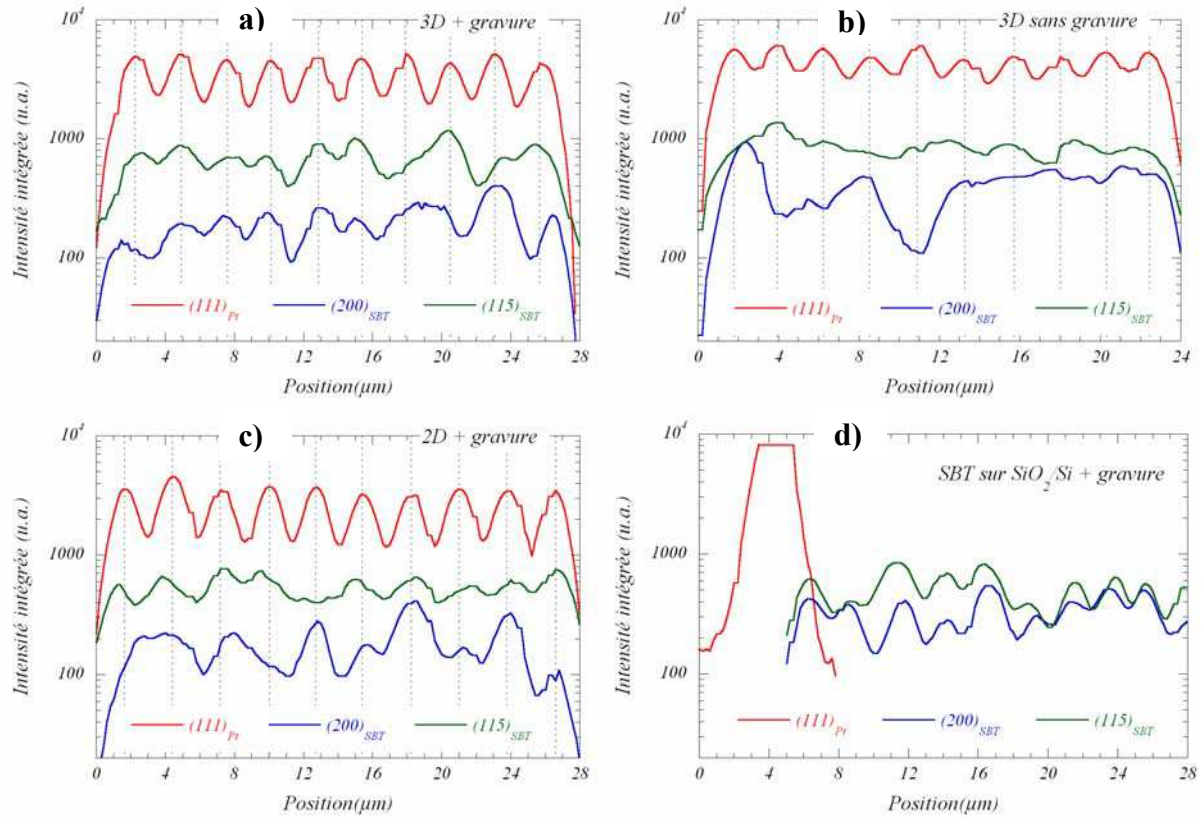
Toutefois, l'ensemble de ces mesures présente une limitation intrinsèque liée à la taille trop importante du microfaisceau de rayons X par rapport aux motifs étudiés. Ainsi, il n'est pas possible de déterminer des variations très locales de composition. Par exemple, pour les réseaux 2D et 3D, il est impossible de distinguer les contributions du platine constituant l'électrode inférieure et l'électrode supérieure. De plus, on peut noter que les variations de composition en bismuth sont plus "accidentées" que celles en strontium et en tantale. L'amplitude des accidents étant plus grande que les fluctuations statistiques, on peut donc émettre l'hypothèse de variations très locales de composition au sein des films minces de SBT que seules des analyses chimiques locale par EDS (microanalyse couplée à un MET) pourraient confirmer.

### 3.2.3 Périodicité cristallographique et modélisations associées

La Figure 3-8 présente l'évolution de l'intensité intégrée des réflexions (111) du platine et (115) et (200) de la couche de SBT pour différents types de réseaux de condensateurs (Figures 3-8-a et 3-8-b : réseaux 3D respectivement avec et sans gravure de la couche de SBT ; Figure 3-8-c : réseau 2D gravé ; Figure 3-8-d : "pseudo-condensateurs"). Il faut préciser que les intensités intégrées des différentes réflexions sont représentées en échelle logarithmique. Ces résultats mettent en évidence des différences significatives selon le réseau de condensateurs étudié :

- (i) Sur les Figures 3-8-a, 3-8-b et 3-8-c, les oscillations de l'intensité intégrée de la réflexion  $(111)_{Pt}$  attestent la nature périodique des réseaux de condensateurs et confirment ainsi les résultats de microfluorescence. On note que les périodes déterminées par microdiffraction et par microfluorescence sont équivalentes :  $2,6\ \mu m$  pour les réseaux 2D et 3D gravés et  $2,2\ \mu m$  pour le réseau 3D non gravé. La périodicité sur le platine a été prise comme référence (traits en pointillés sur les figures). On peut noter également que la régularité des variations d'amplitude de l'intensité de la réflexion  $(111)_{Pt}$  est significative d'une bonne maîtrise de la texture de la couche.
- (ii) Comme dans le cas de la microfluorescence, la sensibilité est moindre lorsque la périodicité des réseaux diminue. Ainsi, les condensateurs 3D non gravés (Figure 3-8-b) présentent une intensité moyenne du platine comparable à celle des condensateurs 3D gravés (Figure 3-8-a) mais l'amplitude des oscillations est beaucoup plus faible.
- (iii) Ces résultats montrent également l'influence de l'étape de gravure de la couche de SBT. En effet, la comparaison des variations d'intensité des réflexions  $(115)_{SBT}$  et  $(200)_{SBT}$  des réseaux 3D (Figures 3-8-a et 3-8-b) montre que des oscillations sont observées uniquement lorsque la couche de SBT est gravée.
- (iv) Le point probablement le plus intéressant à discuter concerne les variations d'intensité des réflexions  $(115)$  et  $(200)$  de la couche de SBT. On constate tout d'abord que les variations d'intensité de ces deux réflexions n'oscillent pas toujours en phase avec les variations de la réflexion  $(111)_{Pt}$ . Ceci s'accompagne également de variations importantes et aléatoires des intensités intégrées des deux réflexions. Cette caractéristique est particulièrement visible sur la Figure 3-8-b qui correspond à un réseau 3D non gravé.



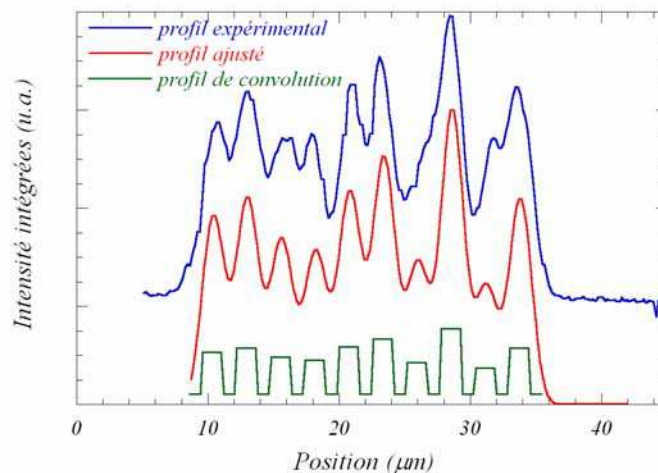


**Figure 3-8 :** Expériences de microdiffraction X : évolution des intensités intégrées des réflexions (111) du platine et (115) et (200) de SBT en fonction de la position du microfaisceau sur le réseau de condensateurs : réseau de condensateurs 3D avec gravure (a) ou sans gravure (b) ; réseaux 2D avec gravure (c) ; réseau de “pseudo-condensateurs” déposés sur SiO<sub>2</sub>/Si avec gravure de SBT (e). Les traits pointillés sur les figures a), b) et c) correspondent à la périodicité du platine.

Ces derniers résultats peuvent être interprétés en considérant, d’une part, le volume d’échantillon diffractant et, d’autre part, les variations locales de la texture de la couche de SBT. Tout d’abord, le caractère périodique mais aléatoire des variations d’intensité peut être relié au faible nombre de cristallites contribuant à l’intensité diffractée. En effet, des expériences menées par microscopie électronique à transmission ont montré que la taille moyenne des cristallites de SBT était d’environ 100 nm. Ainsi, compte tenu des dimensions du microfaisceau de rayons X, on peut estimer à 8000 le nombre de cristallites participant à l’intensité diffractée. Dès lors, les variations des intensités intégrées des réflexions (115)<sub>SBT</sub> et (200)<sub>SBT</sub> peuvent être interprétées en considérant le nombre de cristallites orientés [115] ou [200] en position de diffraction. Les variations observées d’une ligne de condensateurs à l’autre montre que l’orientation cristallographique de la couche de SBT n’est pas totalement maîtrisée, cette caractéristique microstructurale ayant un impact direct sur la réponse électrique des réseaux.

Le contrôle difficile de la texture de la couche de SBT est probablement lié à la nature et à la géométrie du “substrat” sur lequel est déposé le film. En effet, selon les zones, la couche de SBT est en contact avec des matériaux de natures différentes (Pt, SiO<sub>2</sub>, Ir, IrO<sub>2</sub> ou Ti(Al)N) et est déposée dans des configurations variables (plane sur Pt et SiO<sub>2</sub> ; “en pente” sur les bords des condensateurs). A titre d'illustration, il apparaît clairement que la texture [200] est renforcée lorsque la couche de SBT est déposée sur SiO<sub>2</sub> (Figure 3-8-d). En effet, comparativement aux réseaux 2D et 3D, l'intensité moyenne de la réflexion (200)<sub>SBT</sub> est plus grande pour les “pseudo-condensateurs”. D'autre part, si l'on compare l'intensité de la réflexion (115)<sub>SBT</sub> entre les réseaux 2D et 3D gravés, on constate que les variations sont moindres sur les réseaux 2D pour lesquels la partie plane de l'électrode inférieure est plus grande. Ceci indique que la texture de la couche de SBT est mieux contrôlée sur la partie plane du condensateur.

Une approche par modélisation a été développée en partant du principe que l'intensité diffractée dépend du nombre de cristallites en position de diffraction (Figure 3-9). Comme dans le cas de la microfluorescence, le faisceau de rayons X (considéré comme gaussien) a été convolué avec un profil en créneaux dont la forme (écart entre créneaux et pente de ces derniers) a été calquée sur la géométrie des condensateurs. La seule différence par rapport au modèle utilisé en microfluorescence est la hauteur des créneaux qui rend compte du nombre de cristallites en position de diffraction. De cette façon, il est possible de modéliser les variations d'une population de cristallites. La Figure 3-9 présente le profil utilisé pour modéliser les variations de l'intensité intégrée de la réflexion de Bragg (115)<sub>SBT</sub> d'un réseau de condensateurs 3D gravés.



**Figure 3-9** : Comparaison des variations mesurées et modélisées de l'intensité intégrée de la réflexion de Bragg (115)<sub>SBT</sub>.



Il ressort de ces expériences qu'un modèle prenant en compte une distribution de populations de cristallites permet de décrire de manière qualitative les variations d'intensités intégrées associées aux différents réseaux de condensateurs. Cependant, malgré le bon accord qualitatif entre la modélisation et les résultats expérimentaux, de petits écarts subsistent. En particulier, les résultats de diffraction montrent des petites fluctuations de périodicité des intensités des réflexions  $(115)_{\text{SBT}}$  et  $(200)_{\text{SBT}}$  dont il est impossible de rendre compte par un profil périodique en créneaux. Des essais de modélisation ont donc été menés en faisant varier les espacements entre créneaux. Ces modélisations permettent d'ajuster indépendamment et de manière satisfaisante les variations d'intensité des réflexions  $(115)_{\text{SBT}}$  et  $(200)_{\text{SBT}}$  au sein des réseaux.

Il ressort de ces études que les variations de texture locale ne permettent pas à elles seules, d'expliquer l'ensemble des fluctuations observées sur les intensités diffractées. Cela signifie que le profil utilisé dans la modélisation n'est pas suffisamment détaillé pour décrire de manière satisfaisante les variations observées. Le modèle proposé ne traduit que les variations de populations de cristallites sur la partie plane du condensateur, *i.e.* sur le platine de l'électrode inférieure. En aucun cas, ce modèle ne prend en compte précisément la contribution de la couche de SBT déposée sur les bords du condensateur ("side walls"). En conclusion, l'accord grossier entre les points expérimentaux et la modélisation met en exergue le comportement microstructural particulier de la couche de SBT déposée sur les bords du condensateur. Compte tenu de la faible contribution de cette zone du condensateur, d'autres techniques doivent être employées pour caractériser en détail son comportement microstructural.

### 3.2.4 Conclusion

Du point de vue de la méthodologie, ces expériences ont montré que l'association de la microfluorescence et de la microdiffraction X est tout à fait adaptée à l'étude de réseaux de condensateurs ferroélectriques. De plus, l'approche par modélisation permet de dresser une cartographie chimique et cristallographique des réseaux de condensateurs et de déterminer leur périodicité. Il ressort, en particulier, que la composition chimique des électrodes et du film ferroélectrique est bien maîtrisée et que la gravure est respectée. Néanmoins, malgré la maîtrise de la composition chimique de la couche de SBT, les analyses par microdiffraction X ont montré que l'orientation des cristallites n'est que partiellement contrôlée. Il est clair que la géométrie particulière de l'électrode inférieure et la diversité des couches avec lesquelles le

film de SBT est en contact (métaux et oxydes) sont autant de facteurs qui peuvent induire des variations locales de texture et de composition. Compte tenu de la “grande” taille du microfaisceau X par rapport aux motifs étudiés, la technique est en limite de sensibilité pour extraire des variations très locales. De ce fait, pour compléter cette première approche microstructurale des réseaux de condensateurs 3D, des expériences de microscopie électronique à transmission et de diffraction de rayons X à haute résolution ont dû être menées.

### 3.3 Contribution des bords dans les condensateurs 3D

#### 3.3.1 Modèles électrique et microstructural

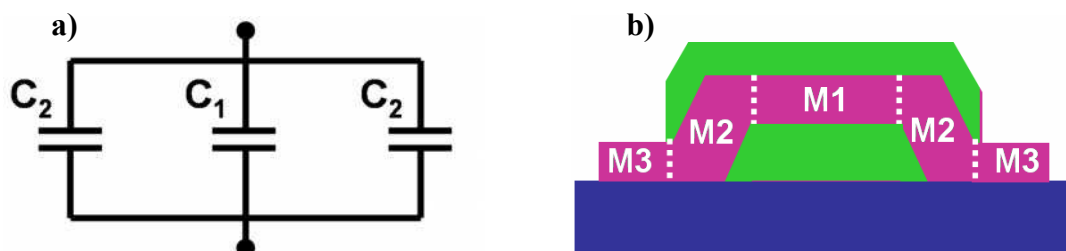
Les paragraphes précédents ont traité de la caractérisation des différents réseaux de condensateurs 2D et 3D élaborés à l'IMEC. Cependant, dans la géométrie 3D, la contribution de la partie du film ferroélectrique de SBT déposée sur les bords de l'électrode inférieure n'a pas été clairement identifiée. Un protocole expérimental a été défini afin de caractériser précisément le comportement électrique et microstructural de ces bords de condensateur (“side walls”). Afin de guider l'étude, un modèle électrique et un modèle microstructural du condensateur 3D ont été proposés (Figure 3-10).

Du point de vue électrique le condensateur 3D est considéré comme l'association, en parallèle, de trois contributions capacitives :

- (i) Un condensateur de capacité  $C_1$  relatif à la portion “planaire” de la couche de SBT déposée sur le platine. Cette contribution est, en quelque sorte, la contribution dite 2D ;
- (ii) Deux condensateurs de capacité  $C_2$  relatifs aux deux portions de SBT déposées sur les bords de l'électrode inférieure. Il faut toutefois rappeler que l'électrode inférieure est constituée d'un empilement de plusieurs couches (Figure 3-1-b). Ainsi, sur les bords de l'électrode inférieure, la diversité des interfaces SBT/substrat peut entraîner des modifications locales de la réponse électrique. En d'autres termes, la capacité  $C_2$  peut être considérée comme une moyenne de plusieurs contributions.

Les résultats de microdiffraction X (section 3.2) tendent à montrer que, dans le cas des condensateurs 2D et 3D, le changement de nature du substrat sur lequel est déposée la couche de SBT modifie localement la microstructure du film mince. Sur cette base, un modèle microstructural prenant en compte trois contributions a été proposé (Figure 3-10-b) :

- (i) Comme dans le modèle électrique, la contribution notée M1 est associée à la portion de SBT déposée sur le platine. Il s'agit d'une portion plane dont les caractéristiques devraient être proches de celles des "short loop" (cf. paragraphe 2.1.1).
- (ii) La contribution M2 correspond à la portion SBT déposée sur les bords de l'électrode inférieure. D'un point de vue microstructural, l'inclinaison et la nature multi-interfaces de l'électrode inférieure laissent à penser que les caractéristiques microstructurales de cette phase M2 seront différentes de celles de la contribution M1. Ceci est en accord avec l'hypothèse formulée sur le base des résultats de microdiffraction X.
- (iii) Enfin, il convient de considérer une troisième contribution relative à la portion de SBT déposée sur  $\text{SiO}_2$ . En effet, la couche de  $\text{SiO}_2$  étant amorphe, la microstructure de la couche de SBT y est différente. Comme cela a été précisé précédemment, le volume de la contribution M3 varie selon que la couche de SBT a ou non été gravée. La caractérisation de cette contribution est possible à partir de l'étude des réseaux de "pseudo-condensateurs".



**Figure 3-10** : modèles électrique (a) et microstructural (b) d'un condensateur 3D.

Dans le modèle présenté sur la Figure 3-10-b, les séparations entre les différentes contributions microstructurales sont placées de manière à "calquer" le modèle électrique. Il faut tout de même préciser qu'il s'agit là d'un modèle de départ qui sera amélioré et discuté au fil des analyses à venir.

Pour chaque type de condensateurs étudiés, le Tableau 3-1 précise les volumes des portions de SBT contribuant au niveau microstructural (M1, M2 et M3) et électrique (E1 et E2). Ces

volumes sont calculés à partir de spécifications du cahier des charges. L'épaisseur du film de SBT est considérée égale à 120 nm et la longueur d'une ligne de condensateur est de 200  $\mu\text{m}$ . Plusieurs remarques peuvent être faites à partir de ce tableau :

- (i) Dans les condensateurs 2D, les volumes des portions de SBT contribuant à la réponse électrique E1 et au comportement microstructural M1 ne sont pas équivalentes car l'électrode inférieure est plus large que l'électrode supérieure.
- (ii) Les volumes des portions contribuant à la réponse électrique E1 sont équivalents dans les condensateurs à 2 et 3 dimensions (section 3.1). L'étude comparée des réseaux de condensateurs 2D et 3D permet donc d'isoler la contribution électrique des bords de condensateur.
- (iii) Sur la base du modèle microstructural décrit précédemment, l'étude combinée des réseaux de condensateurs 3D (avec et sans gravure), 2D avec gravure et des "pseudo-condensateurs" déposés sur  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  permet de distinguer les éventuelles variations microstructurales associées aux contributions M1, M2 et M3.
- (iv) D'après les spécifications, l'augmentation de surface effective associée à la géométrie 3D est d'environ 60%. Toutefois, les récents travaux de Goux *et al.* (Goux *et al.*, 2004) ont montré que le gain réel de surface apporté par les bords de condensateurs était plutôt de l'ordre de 75%.

	Volume de la contribution 1 ( $\mu\text{m}^3$ )		Volume de la contribution 2 ( $\mu\text{m}^3$ )		Volume de la contribution 3 ( $\mu\text{m}^3$ )	
	<i>Struct.</i> <i>M1</i>	<i>Elect.</i> <i>E1</i>	<i>Struct.</i> <i>M2</i>	<i>Elect.</i> <i>E2</i>	<i>Struct.</i> <i>M3</i>	<i>Elect.</i> <i>E3</i>
<i>3D + gravure</i>	24,0	24,0	14,4	14,4	9,6	0
<i>3D sans gravure</i>	24,0	24,0	14,4	14,4	19,2	0
<i>2D + gravure</i>	33,6	24,0	14,4	0	~ 0	0
<i>2D sans gravure</i>	33,6	24,0	14,4	0	~ 0	0
<i>Dépôt sur SiO<sub>2</sub></i>	0	0	0	0	33,6	0

**Tableau 3-1 :** volumes (en  $\mu\text{m}^3$ ), calculés à partir des spécifications, des contributions microstructurales M1, M2 et M3 et électriques E1, E2 et E3 correspondant aux différents types de condensateurs étudiés. Ces volumes correspondent à des condensateurs en ligne de 200  $\mu\text{m}$  de long avec une épaisseur du film de SBT de 120 nm.

En conclusion, les modèles électrique et structural doivent permettre de caractériser les différences entre les condensateurs 2D et 3D, en se focalisant en particulier sur l'extraction des contributions électrique et microstructurale des bords des condensateurs 3D.

### 3.3.2 Contribution des bords à la réponse électrique des condensateurs 3D

#### 3.3.2.1 Méthode d'extraction de la contribution électrique des bords de condensateurs 3D

En utilisant la description des différents échantillons étudiés (section 3.1), il est possible d'isoler la réponse électrique des bords des condensateurs 3D car les contributions électriques de la partie plane (notée E1) sont équivalentes dans les condensateurs 2D et 3D. La Figure 3-11 présente la manière utilisée pour extraire la contribution électrique E2 supplémentaire due aux bords des condensateurs dans la géométrie 3D. Dans cette approche, il suffit de soustraire les caractéristiques électriques mesurées sur les condensateurs 2D à celles mesurées sur les condensateurs 3D.



Figure 3-11 : principe d'extraction de la réponse électrique des bords de condensateurs 3D.

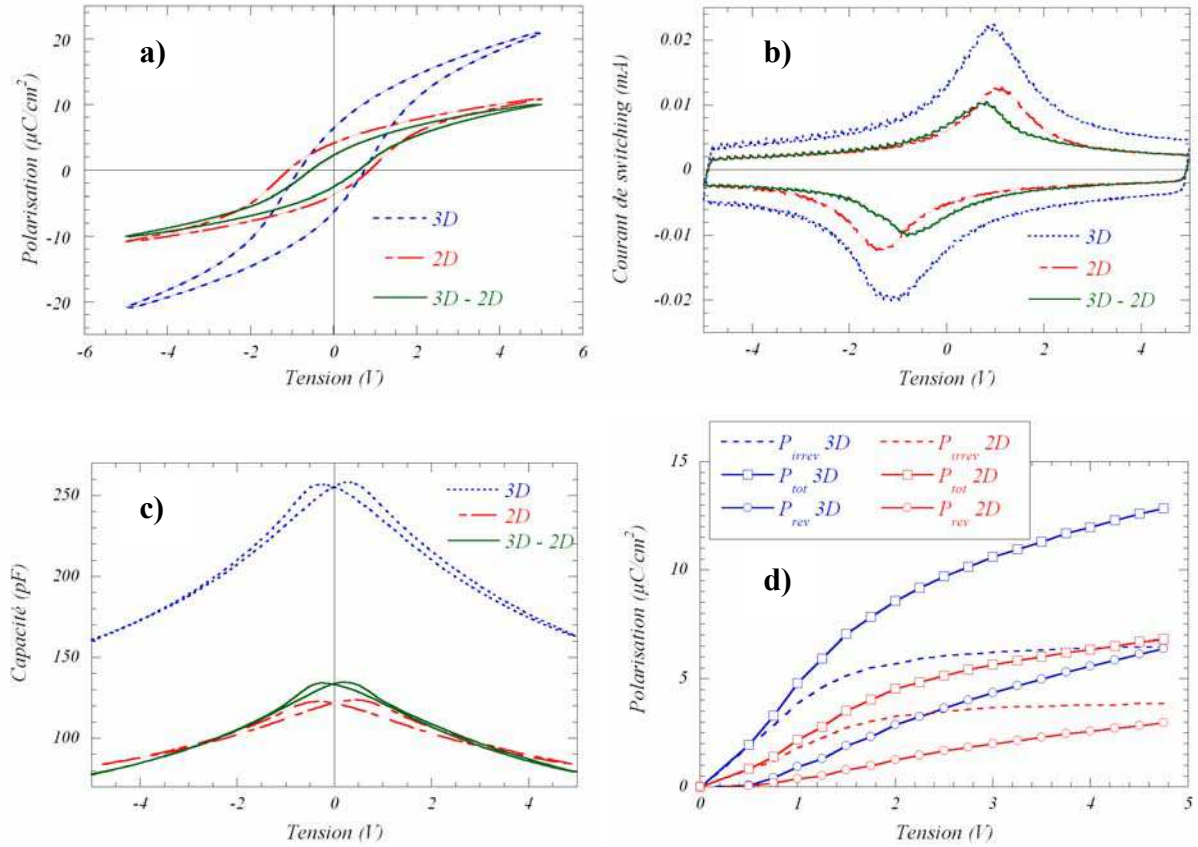
#### 3.3.2.2 Comportement électrique des bords de condensateurs 3D

Toutes les mesures électriques présentées dans ce paragraphe ont été effectuées sur des réseaux de condensateurs ayant subi une étape de gravure de la couche de SBT. Ces réseaux de condensateurs étaient constitués de 50 lignes de condensateurs de 200  $\mu\text{m}$  de long. Des mesures électriques effectuées sur des réseaux de 10 lignes de condensateurs présentent les mêmes caractéristiques. La longueur des condensateurs (100 ou 200  $\mu\text{m}$ ) n'a pas non plus d'influence sur les comportements observés.

Les Figures 3-12-a et 3-12-b présentent les cycles d'hystérésis dynamiques et les courants de switching des condensateurs 3D et 2D ainsi que la différence "3D – 2D" correspondant à la réponse des bords des condensateurs 3D. Les mesures ont été effectuées à  $\pm 5\text{ V}$  et à 1000 Hz. Ces mesures ont été complétées par des caractéristiques C-V (Figure 3-12-c) et par des mesures de "recoil curve" (Figure 3-12-d). Les mesures C-V ont été effectuées entre - 5 V et + 5 V par paliers de 0,1 V. Sur chaque palier, une tension alternative d'amplitude 15 mV et de fréquence 100 kHz a été superposée à la tension continue. Les "recoil curves" ont, quant à elles, été mesurées de 0,25 V à 4,75 V. La tension de prépolarisation avait une forme

triangulaire d'amplitude de  $\pm 5V$  et de pente correspondant à une fréquence de 1000 Hz. Cette pente a été conservée pour toutes les mesures (cf. section 1.2.1.2.2). Plusieurs observations peuvent être tirées de cette étude :

- (i) La contribution électrique des bords des condensateurs 3D est très significative puisqu'on observe, entre les géométries 2D et 3D, une augmentation globale de polarisation, du maximum du pic de courant et de la capacité.
- (ii) La polarisation rémanente passe de  $3,9 \mu C/cm^2$  en 2D à  $6,3 \mu C/cm^2$  en 3D (soit une augmentation d'environ 60%). Cette augmentation est également visible sur les polarisations irréversibles déduites des "recoil curves" (Figure 3-12-d). Toutefois, si l'on considère la polarisation rémanente relaxée, on observe un gain de polarisation beaucoup plus faible puisque celle-ci passe de  $2,4 \mu C/cm^2$  en 2D à  $3,3 \mu C/cm^2$  en 3D ce qui correspond seulement à une augmentation de 35%. Dès lors, les bords de condensateurs, même s'ils contribuent à la réponse électrique présentent une relaxation plus importante que la partie de planaire du condensateur.
- (iii) La tension coercitive est plus faible en 3D qu'en 2D. De plus, le cycle d'hystérésis mesuré en géométrie 2D est légèrement déplacé vers les tensions négatives. Ce phénomène se retrouve à la fois sur les mesures de courants (Figure 3-12-b) et sur les caractéristiques C-V (Figure 3-12-c). Il semble donc que le renversement de polarisation sur les bords s'effectue à une tension plus faible. Ce phénomène est d'autant plus étonnant que l'épaisseur du dépôt de SBT est légèrement plus importante sur les bords du condensateur (cf. image MET de la Figure 3-1-b).
- (iv) Enfin, on peut noter une variation très importante de la capacité entre les géométries 2D et 3D. Ceci correspond à une augmentation de la constante diélectrique en géométrie 3D. Ce phénomène se retrouve, à la fois, sur la pente des cycles d'hystérésis à fort champ électrique appliqué et sur les polarisations réversibles extraites des "recoil curves" et des caractéristiques C-V. Cependant, dans tous ces cas de figure, les changements de pente correspondent à une variation de permittivité supérieure à celle espérée. En effet, l'augmentation est proche de 100% alors qu'elle ne devrait être que de l'ordre de 60 à 70%.



**Figure 3-12 :** caractérisation électrique des condensateurs 2D et 3D et extraction de la différence “3D – 2D” (contribution électrique des “side walls”) : a) cycle d’hystérésis dynamique ; b) réponse en courant ; c) caractéristique C-V ; d) “recoil curves”.

En conclusion, cette première étude montre une différence notable de comportement électrique entre la portion de SBT déposée sur la partie plane de l’électrode inférieure (contribution E1 du modèle électrique) et celle déposée sur les bords du condensateur (contribution E2). *A priori*, les performances électriques des bords de condensateurs semblent moindres par rapport à celles de la partie plane.

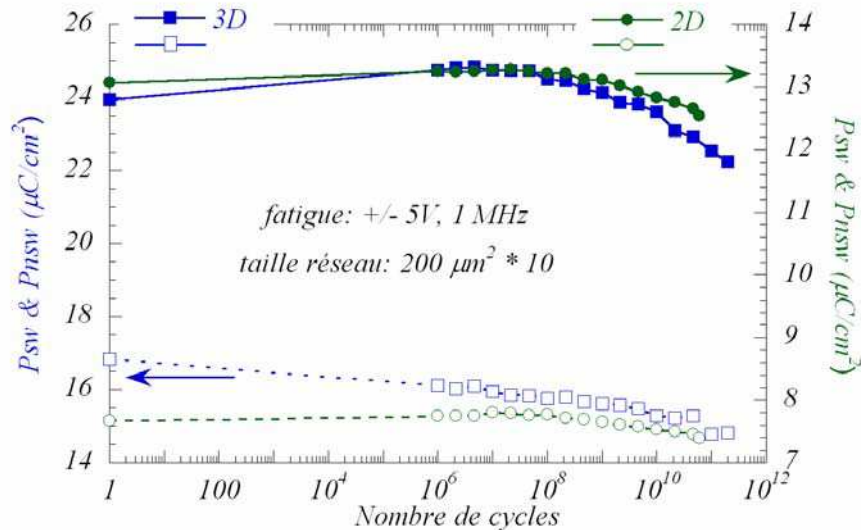
### 3.3.2.3 Résistance à la fatigue

Le comportement en fatigue des condensateurs 2D et 3D a été étudié en appliquant aux bornes des réseaux gravés une tension carrée d’amplitude crête à crête de 10 V et de fréquence 1 MHz. L’évolution des polarisations de switching ( $P_{\text{sw}}$ ) et de non-switching ( $P_{\text{nsw}}$ ) a été mesurée en fonction du nombre de cycles (Figure 3-13). L’évolution de la réponse électrique des condensateurs 2D et 3D peut être séparée en deux régimes :

- (i) Lors des premiers cycles de renversement de polarisation, il y a augmentation de la polarisation de switching. Celle-ci est associée au phénomène de wake-up des domaines ferroélectriques encore appelé

phénomène de poling. Il faut noter que l'augmentation de  $P_{sw}$  est nettement plus importante pour les condensateurs 3D que pour les condensateurs 2D. De plus, elle s'accompagne, dans le cas des condensateurs 3D, d'une diminution de  $P_{nsw}$ . Ainsi, le phénomène de poling tend à accentuer la différence de comportement électrique entre les condensateurs 2D et 3D. En effet, l'augmentation de polarisation rémanente due au passage de la géométrie 2D à la géométrie 3D est d'environ 75% après poling (elle était de 60% avant "poling"). D'autre part, la polarisation rémanente relaxée augmente d'environ 60% après poling alors qu'elle n'était que de 35% initialement.

- (ii) Après le régime de poling, la cinétique de dégradation de la polarisation (notamment de  $P_{sw}$ ) des condensateurs 3D semble plus rapide que celle des condensateurs 2D. Néanmoins, dans les deux cas, les cinétiques de dégradation de la polarisation de switching ( $P_{sw}$ ) suivent une loi de type exponentielle. D'autre part, en accord avec les mesures effectuées sur des condensateurs élémentaires Pt/SBT/Pt (cf. section 2.1.2.2), la diminution de polarisation est d'autant plus forte que l'amplitude de la tension carrée est importante.



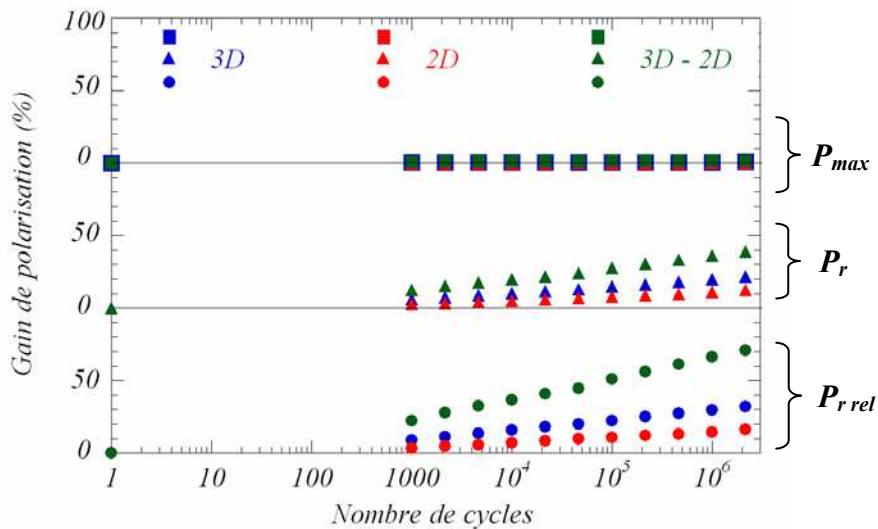
**Figure 3-13 :** comportement en fatigue des condensateurs 2D et 3D en réponse à une tension carrée de +/- 5V d'amplitude et de fréquence 1 MHz.

Ces observations montrent, une fois encore, le comportement électrique particulier des bords des condensateurs (contribution électrique E2) qui semblent plus "sensibles" au cyclage électrique que la partie plane du condensateur (contribution E1). Les bords de condensateurs



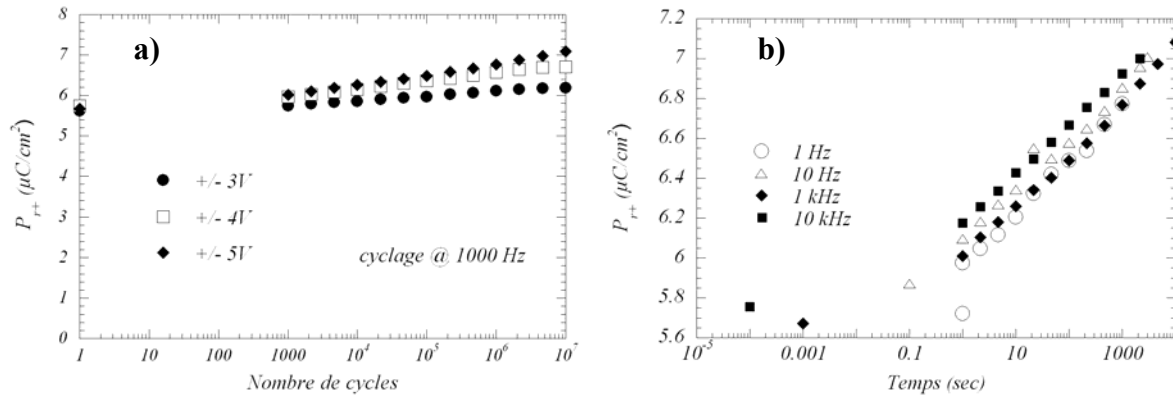
semblent être à l'origine de l'augmentation de polarisation lors des premiers cycles et de l'accélération de la fatigue après  $10^8$  cycles. Pour étudier en détail le phénomène de wake-up des domaines ferroélectriques, la Figure 3-14 présente l'évolution des gains en polarisation (rémanente, rémanente relaxée et maximale) des condensateurs 2D et 3D et de la différence "3D - 2D" en fonction du nombre de cycles (fréquence de 1 kHz et amplitude de  $\pm 5$  V). Ces gains (pourcentages) ont été calculés à partir de la formule  $((P - P_{init})/P_{init}) \times 100$  ; où P représente la polarisation après N cycles et  $P_{init}$  la polarisation après un cycle.

Il apparaît que les bords des condensateurs jouent un rôle prépondérant dans le phénomène de poling puisque les gains en polarisations rémanente et rémanente relaxée sont plus importants sur l'évolution de la différence "3D-2D". D'autre part, il est aussi très important de noter que ce phénomène de poling n'est pas visible sur la polarisation à saturation. Les observations précédentes tendent à montrer que le cyclage entraîne, dans un premier temps, un réarrangement progressif des domaines ferroélectriques sur les bords du condensateur. Ce réarrangement contribue à une augmentation de la réponse électrique des bords du condensateur en limitant le phénomène de relaxation de polarisation.



**Figure 3-14 :** gain en polarisation en réponse au cyclage pendant les  $10^6$  premiers cycles de renversement de polarisation. Mesures effectuées à  $\pm 5$  V et 1 kHz. Les évolutions électriques des condensateurs 3D sont représentées en bleu, celles des 2D en rouge et celles de la différence "3D-2D" en vert.

La Figure 3-15 présente la dépendance en tension et en fréquence du phénomène de wake-up des domaines ferroélectriques dans les condensateurs 3D. Il apparaît clairement que le phénomène de poling est activé par la tension appliquée (Figure 3-15-a) et ne dépend pas de la fréquence mais plutôt du temps de cyclage. En effet, sur la Figure 3-15-b, la polarisation rémanente augmente linéairement avec le temps de cyclage.



**Figure 3-15 :** activation du phénomène de “wake-up” des domaines ferroélectriques : évolution de la polarisation rémanente positive en fonction de l’amplitude (a) et de la fréquence (b) de la tension de cyclage.

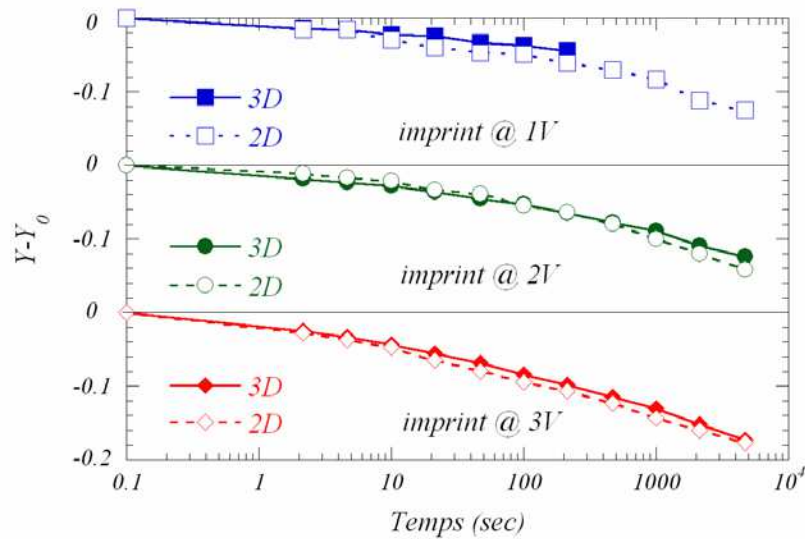
En résumé, cette section a, encore une fois, mis en avant le caractère “original” de la réponse électrique des “side walls”. Elle a aussi permis de montrer que même si la réponse initiale des bords de condensateurs (contribution E2) est plus faible que celle de la couche de SBT déposée sur le platine (contribution E1), il est possible d’en améliorer les caractéristiques par application de pulses bipolaires carrés. L’augmentation de la polarisation dépend de l’amplitude de la tension alternative appliquée mais est peu influencée par la fréquence. Néanmoins, le “wake-up” des domaines ferroélectriques assisté par le cyclage se trouve très rapidement en compétition avec le phénomène de fatigue. La cinétique de dégradation des propriétés électriques étant beaucoup plus rapide pour les condensateurs 3D que pour les condensateurs 2D, il apparaît que les bords de condensateurs présentent une plus faible résistance à la fatigue électrique. Toutefois, en terme de mémoire, l’endurance n’est pas trop affectée par cette cinétique de dégradation plus rapide sur les bords des condensateurs car elle est compensée, au moins en partie, par l’augmentation globale de polarisation.

### 3.3.2.4 Résistance à l’imprint

La Figure 3-16 présente l’évolution des déplacements en tension du cycle d’hystérésis des condensateurs 2D et 3D en fonction de l’amplitude de la tension continue appliquée (1, 2 et 3 V). La mesure des cycles d’hystérésis dynamiques a été effectuée à  $\pm 5\text{V}$  et 100 Hz. Toutefois, il faut noter que, comme cela a été précisé dans la section 3.3.2.2, le cycle d’hystérésis des condensateurs 2D est plus large que celui des condensateurs 3D et présente initialement un déplacement vers les tensions négatives. Ainsi, l’imprint initial associé à la géométrie 2D est plus important que celui correspondant aux bords de condensateur. Afin de s’affranchir de la largeur du cycle d’hystérésis et de la valeur initiale du déplacement, la Figure 3-16 représente l’évolution de :

$$Y - Y_0 = \frac{(|V_{c+}| - |V_{c-}|)_t}{(|V_{c+}| + |V_{c-}|)_t} - \frac{(|V_{c+}| - |V_{c-}|)_{t=0}}{(|V_{c+}| + |V_{c-}|)_{t=0}}$$

Conformément aux résultats présentés sur les condensateurs élémentaires (cf. section 2.1.2.3), le phénomène d'imprint est d'autant plus marqué que la tension continue appliquée aux bornes du réseau de condensateurs est importante. D'autre part, la géométrie des condensateurs n'influence que légèrement le phénomène d'imprint. Contre toute attente, le phénomène d'imprint semble légèrement plus marqué en géométrie 2D qu'en géométrie 3D (quelle que soit la tension appliquée). Cette observation semble indiquer que les bords de condensateurs sont moins sensibles au phénomène d'imprint. Dans ce cas précis, la légère augmentation d'épaisseur sur les bords des condensateurs peut jouer un rôle important puisque le matériau SBT déposé sur les bords ne "voit" pas exactement le même champ électrique.



**Figure 3-16 :** comparaison de l'évolution des déplacements du cycle d'hystérésis en fonction de la tension continue appliquée aux bornes des réseaux de condensateurs 2D et 3D.

Il faut aussi noter que la répétition des tests d'imprint sous tension continue a montré que les réseaux de condensateurs 3D sont plus sujets au claquage diélectrique que les condensateurs 2D. Ainsi, la portion de SBT déposée sur les bords (E2) est moins "fiable" que la portion plane (E1) lorsqu'un champ électrique est appliqué.

### **3.3.2.5 Contribution électrique des bords de condensateur 3D : bilan et conclusions**

Toutes les mesures électriques précédentes ont permis de mettre en évidence l'apport de la portion de film ferroélectrique déposée sur les bords de l'électrode inférieure. En effet, en terme d'application, la contribution électrique supplémentaire des bords est indéniable et laisse présager d'un bel avenir de la géométrie 3D dans les mémoires FeRAM. Néanmoins, des études plus détaillées ont révélé un comportement électrique particulier des bords de condensateur 3D. En effet, leur réponse électrique initiale (après élaboration) n'est pas optimale et peut être améliorée par application de pulses bipolaires aux bornes du réseau de condensateurs. Toutefois, même si le cyclage est bénéfique dans un premier temps, il induit rapidement un phénomène de fatigue dont la cinétique est plus rapide sur les bords du condensateur que sur la partie plane (dépôt de SBT sur platine). En terme de dégradation électrique sous tension continue, les "side walls" ne semblent pas accélérer le phénomène d'imprint mais sont souvent source de claquage diélectrique. Pour conclure, il semble qu'à ce stade du développement technologique, la géométrie 3D est sensiblement moins fiable que la géométrie 2D.

Les caractéristiques électriques ont donc permis d'estimer la contribution électrique des bords de condensateurs 3D mais ne permettent pas d'identifier les origines physiques du caractère "atypique" de la réponse électrique. Ainsi, des études complémentaires par microscopie électronique à transmission et par diffraction de rayons X à haute résolution se sont avérées nécessaires pour analyser la microstructure des "side walls" en relation avec leur comportement électrique.

### **3.3.3 Comportement microstructural des bords de condensateur**

Du point de vue microstructural, les études préliminaires par microfluorescence et microdiffraction X ont conduit à une hypothèse selon laquelle la variété des substrats sur lesquels la couche de SBT est déposée engendre des évolutions microstructurales particulières. Ceci permet d'entrevoir une origine physique au comportement électrique original des bords de condensateurs. Pour vérifier cette hypothèse, des caractérisations chimiques et structurales locales (à l'échelle du condensateur) ont été effectuées par microscopie électronique à transmission. En complément, des études microstructurales à l'échelle du réseau de condensateurs ont été menées par diffraction de rayons X sur la ligne synchrotron D2AM. L'un des principaux objectifs de cette étude était d'isoler et de caractériser le comportement

microstructural des bords de condensateurs afin de valider le modèle microstructural proposé dans le paragraphe 3.3.1.

### 3.3.3.1 Etude locale par microscopie électronique à transmission

Des analyses locales à l'échelle du condensateur ferroélectrique ont été menées au laboratoire L2MP par microscopie électronique à transmission sur des coupes transverses de différents réseaux de condensateurs (découpes par FIB effectuées à l'IMEC). L'ensemble des études par microscopie a été mené sur un microscope Tecnai G<sup>2</sup> (FEI) avec une tension accélératrice de 200 kV (longueur d'onde : 0,0251 Å). La microanalyse chimique a été effectuée par EDS (Electron Dispersion Spectroscopy) à l'aide d'un dispositif EDAX utilisant un détecteur à semiconducteur (Si(Li)) avec une fenêtre mince de béryllium. Ce dispositif autorise l'analyse d'éléments de numéro atomique supérieur à 11 ( $Z > 11$ ). En complément, des clichés de diffraction électronique ont été enregistrés sur les différentes zones du condensateur. Afin d'obtenir une analyse très localisée, une taille de sonde inférieure à 100 nm a été utilisée.

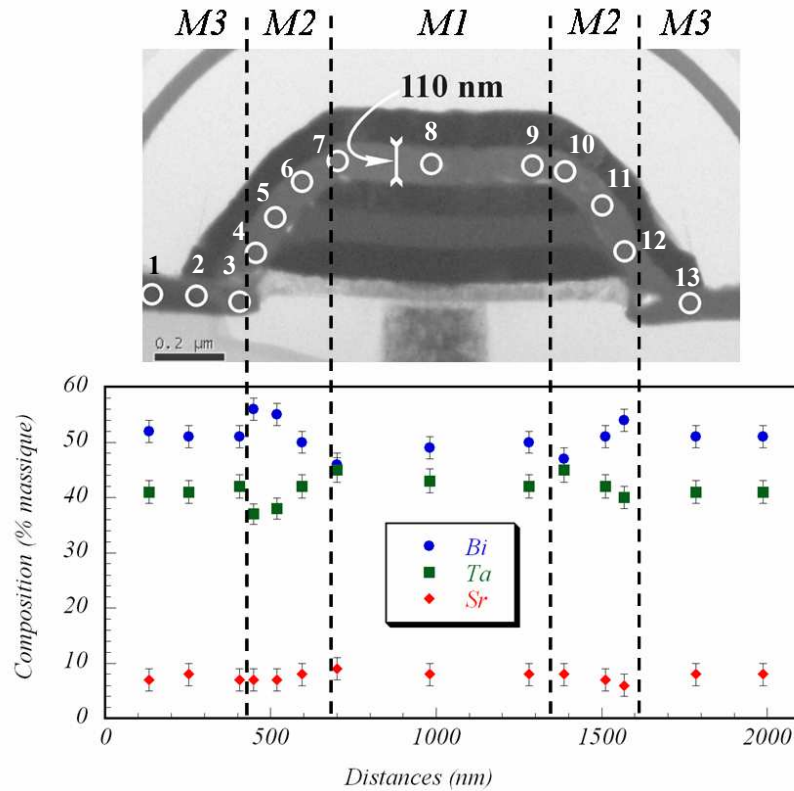
L'approche développée dans cette étude a consisté à analyser les évolutions chimiques (microanalyse) et structurales (microdiffraction) au sein des condensateurs.

#### (a) Analyse chimique locale

La Figure 3-17 présente un profil de concentration du bismuth, du tantale et du strontium au sein d'un condensateur 3D non gravé. Sur l'image MET, les cercles représentent la taille et la localisation des zones analysées (faisceau d'électrons d'un diamètre de 90 nm environ). Les analyses chimiques quantitatives sont représentées dans le diagramme en composition. Il faut aussi noter que, lors de ces analyses, des traces de silicium, de gallium et de cuivre ont été détectées. Ces éléments provenant, *a priori*, de la préparation des échantillons (découpe FIB), ils n'ont pas été pris en compte dans la quantification.

Ces mesures mettent en évidence des variations locales de composition au sein du film de SBT. En effet, si la concentration en strontium reste relativement constante, il en va autrement des concentrations en tantale et en bismuth. En particulier, dans la zone M2 attribuée aux "side walls", une augmentation notable de la proportion en bismuth est observée (dans le sens M1 → M3) avec une diminution concomitante de la proportion en tantale. Ces mesures, répétées sur d'autres condensateurs, ont montré les mêmes tendances. Ainsi, ces analyses mettent en évidence le caractère particulier des bords de condensateur et confirme l'approche microstructurale consistant à séparer le film mince de SBT en trois zones distinctes dépendant

de la nature du substrat. D'autre part, la variation importante de concentration en bismuth sur les bords de condensateurs semble corroborer les mesures de microfluorescence effectuées sur la ligne ID18F (cf. section 3.2.2). En effet, sur ces dernières, les variations chimiques associées au bismuth apparaissaient plus accidentées que celles des autres éléments constitutifs de l'empilement. Cette observation avait été attribuée à des variations très locales de composition en bismuth.



**Figure 3-17 :** image de microscopie électronique à transmission d'un condensateur 3D (en haut) avec les analyses EDS correspondantes (en bas). Les erreurs sont estimées à  $\pm 2$  % en masse (résultats obtenus par Ch. Turquat).

Malgré le bon accord qualitatif avec le modèle microstructural proposé, ces analyses posent le problème de la localisation de la frontière entre les différentes contributions microstructurales. En particulier, la microanalyse montre que le passage de la zone M2 à la zone M3 est caractérisé par une diminution notable de la proportion en bismuth (et une augmentation en tantale) à l'endroit précis où le film de SBT est en contact avec le  $\text{SiO}_2$  (troisième point de mesure). Ceci montre que le modèle microstructural doit être réajusté puisque la frontière entre les zones M2 et M3 a été initialement placée à l'endroit où l'électrode supérieure de platine est gravée (Figure 3-10).

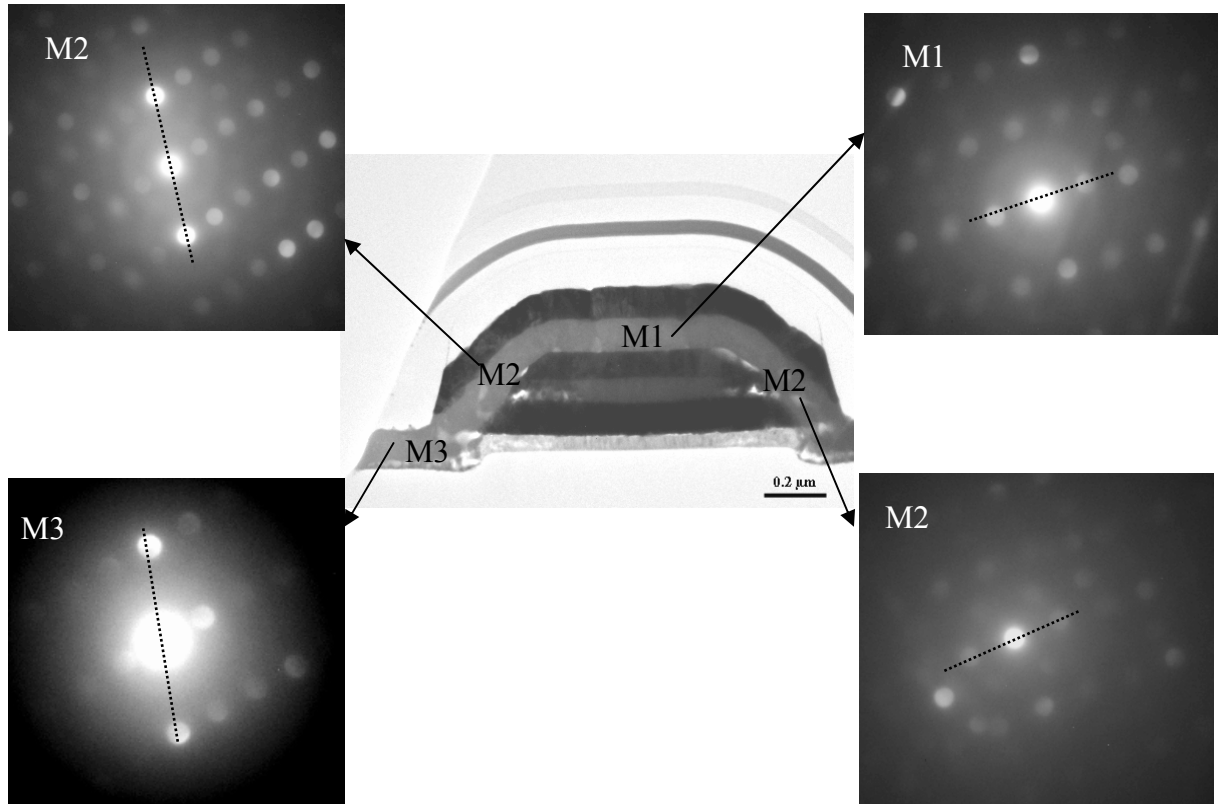
Concernant la frontière entre les zones M1 et M2, les résultats de microanalyse montrent une évolution monotone de la composition de la zone M2 vers la zone M1. En particulier, les 6<sup>ème</sup> et 10<sup>ème</sup> points de mesure peuvent être considérés comme appartenant soit à la contribution M1 soit à contribution M2. Il ne semble donc pas possible de fixer une frontière précise entre ces deux contributions microstructurales. Ceci provient du fait que le passage de la zone M2 à la zone M1 est gouverné par la compétition entre, d'une part, l'inclinaison du substrat et, d'autre part, la nature chimique de ce dernier. Ainsi, les 6<sup>ème</sup> et 10<sup>ème</sup> points de mesure sont liés à une portion de SBT déposée sur un substrat de platine (comme dans la zone M1) mais en pente (comme dans la zone M2).

### **(b) Analyse microstructurale**

La Figure 3-18 présente les résultats des premières études de microdiffraction électronique effectuées sur les condensateurs 3D. Le but de ces mesures étant d'évaluer les évolutions microstructurales au sein du condensateur, les clichés de diffraction ont été enregistrés dans les mêmes conditions expérimentales (même taille de faisceau et même tilt de l'échantillon). Dans ces expériences le diamètre du faisceau d'électrons incidents ( $\sim 100$  nm) était légèrement inférieur à l'épaisseur de la couche de SBT. Malgré quelques problèmes liés à l'épaisseur des échantillons, cette première étude permet d'obtenir plusieurs informations sur la microstructure des condensateurs 3D :

- (i) Tous les clichés de diffraction prouvent le caractère monocristallin local de la couche de SBT. Compte tenu du diamètre du faisceau électronique, ceci indique que la taille moyenne des cristallites est de l'ordre de 100 nm. Ceci corrobore les études de diffraction de rayons X effectuées sur les condensateurs élémentaires (cf. paragraphe 2.1.1.2).
- (ii) La comparaison des clichés de diffraction met en évidence un changement d'axe de zone (direction cristallographique parallèle au faisceau d'électrons) au sein de la couche de SBT. Comme précisé précédemment, le tilt de l'échantillon a volontairement été conservé afin d'observer d'éventuelles relations cristallographiques entre grains. Dans ces conditions, l'indexation des clichés n'est pas simple. Néanmoins, on peut noter que les clichés pris deux à deux (M3/M2 à gauche et M1/M2 à droite) présentent le même axe de zone. Ces clichés montrent ainsi la conservation d'un même axe de zone sur une distance de l'ordre du micron. Plus particulièrement, chacun des deux axes de zone associés à la contribution M2 demeure toujours identique à

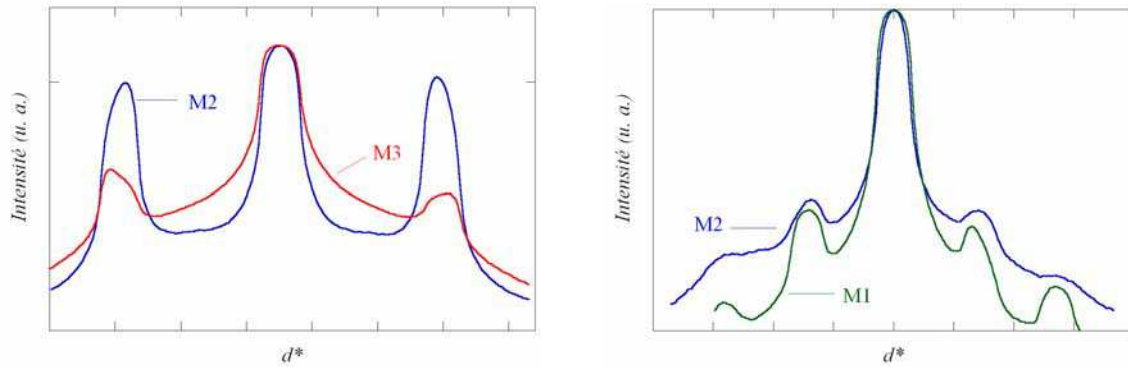
celui d'une des contributions microstructurales adjacente (M1 ou M3). Ceci indique que, malgré la variété des substrats, aucune phase parasite (de type fluorite par exemple) n'est formée.



**Figure 3-18 :** image MET d'un condensateur 3D (au centre) avec les clichés de diffraction (sur les cotés) correspondant aux différentes zones de SBT dans le condensateur (images obtenues par V. Madigou). Les traits en pointillés correspondent aux directions des profils d'intensité extraits de chacun de ces clichés et présentés sur la Figure 3-19.

A partir de ces clichés de diffraction, des profils d'intensité des taches de diffraction (dont les directions sont matérialisées par les traits en pointillés sur la Figure 3-18) ont été tracés et comparés (Figure 3-19). Qualitativement, pour un même axe de zone, la position des taches de diffraction dans l'espace réciproque est modulée selon la zone du condensateur analysée. Ainsi, entre les zones M2 et M3, et M1 et M2, les légers déplacements relatifs des taches de diffraction peuvent être associés à de légères distorsions de la maille cristallographique. Néanmoins, compte tenu de la difficulté d'indexation des clichés, il n'est pas possible de préciser la direction selon laquelle se produit la distorsion.





**Figure 3-19** : profils d'intensités diffractées extraits des clichés de microdiffraction électronique correspondant à chaque zone du condensateur (Figure 3-18).

### (c) Conclusion

Cette étude par microscopie électronique à transmission a permis de proposer une première approche de l'évolution microstructurale de la couche de SBT au sein d'un condensateur 3D. Les résultats de microanalyse ont mis en évidence des variations très locales de composition en bismuth et en tantale pouvant être induites par la diversité des substrats. D'autre part, l'étude de microdiffraction électronique tend à montrer que, sur les "sides walls", les variations importantes de composition en bismuth et en tantale peuvent être à l'origine d'une distorsion de la maille cristalline. Toutes ces études viennent appuyer le modèle microstructural proposé (section 3.3.1) même si les volumes des trois contributions restent encore à préciser.

#### 3.3.3.2 Etude par diffraction de rayons X à haute résolution

Les quatre types de réseaux de condensateurs (3D et 2D avec gravure, 3D sans gravure et "pseudo-condensateurs" plans sur SiO<sub>2</sub>/Si avec gravure) précédemment étudiés par microdiffraction et microfluorescence X ont été analysés sur la ligne D2AM de l'ESRF. Les diagrammes de diffraction ont été enregistrés en mode transmission à partir de scans  $\theta - 2\theta$ . La longueur d'onde du faisceau de rayons X incident était de 0,772 Å. De plus, dans ces expériences, la taille du faisceau incident a été ajustée de manière à analyser l'ensemble des 50 lignes de condensateurs (200 µm de long) composant un réseau. Ces expériences ont donc été effectuées à une échelle encore différente de celle des expériences de MET et de microdiffraction sur la ligne ID18F. Ces expériences avaient pour objectif de préciser la contribution microstructurale des bords de condensateurs. Pour ce faire, les réflexions (115)<sub>SBT</sub> et (200)<sub>SBT</sub> ont été enregistrées respectivement sur les domaines angulaires 14,1° - 14,7° et 15,8° - 16,2° en  $2\theta$ . Le pas angulaire a été fixé à 0,005° en  $2\theta$  pour la réflexion (115)<sub>SBT</sub> et à 0,01° pour la réflexion (200)<sub>SBT</sub>.

La Figure 3-20 présente les profils des réflexions  $(115)_{\text{SBT}}$  et  $(200)_{\text{SBT}}$  collectés sur chaque réseau de condensateurs. Ces profils montrent que la géométrie du condensateur a une grande influence sur la microstructure de la couche mince de SBT. En effet, la position, l'amplitude et le nombre de réflexions varient selon la nature du réseau analysé. Plus particulièrement, ces mesures permettent de valider en partie le modèle microstructural proposé (Figure 3-10-b).

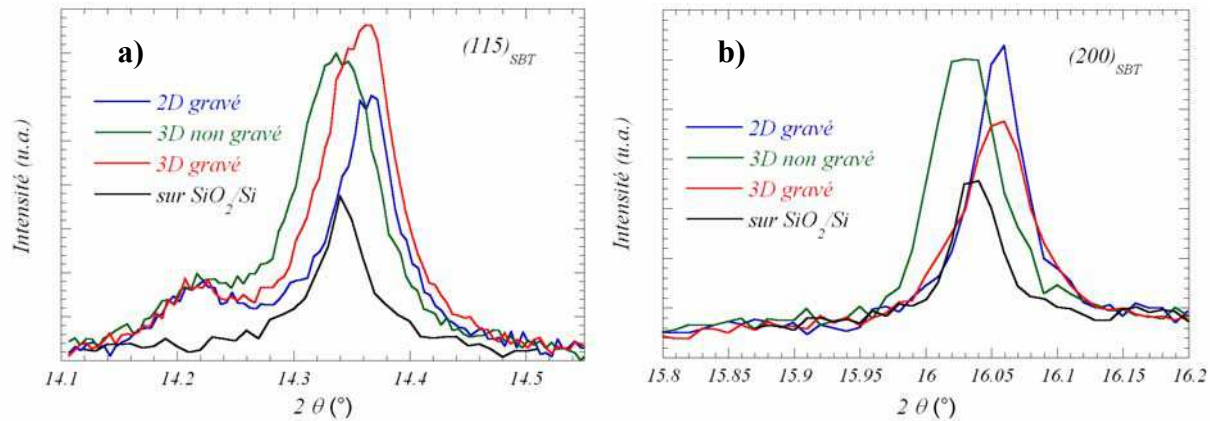
L'analyse du réseau de "pseudo-condensateurs" (dépôt sur  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ ) permet de mesurer sans ambiguïté la **contribution M3** du modèle. De plus, l'intensité globale des réflexions  $(115)_{\text{SBT}}$  et  $(200)_{\text{SBT}}$  pour cette contribution est plus faible que celle associée aux autres réseaux de condensateurs. Ceci indique que le volume diffractant total est plus faible dans ce cas, en accord avec les estimations des volumes données dans le Tableau 3-1.

La Figure 3-20-a met en évidence une raie de diffraction à  $14,22^\circ$  en  $2\theta$  lorsque la couche de SBT est déposée sur une électrode inférieure gravée. Plusieurs remarques peuvent être faites pour justifier l'attribution de cette raie de diffraction :

- (i) Aucune couche constituant l'empilement de l'électrode inférieure ne présente une réflexion de Bragg à cet angle de diffraction.
- (ii) Cette raie de diffraction ne peut pas être attribuée à la couche d'encapsulation  $\text{SrTaO}_x$  car celle-ci est présente quel que soit le réseau de condensateurs étudié (cf. section 3.2.2).
- (iii) Cette réflexion pourrait être attribuée à une phase de type fluorite mais les clichés de diffraction électronique ont tous été associés à la phase SBT (paragraphe 3.3.3.1). De plus, la proportion (estimée de 10 à 15% à partir de l'intensité diffractée) serait beaucoup trop importante pour ne pas engendrer de claquage diélectrique systématique des condensateurs 3D. Ainsi, cette raie de diffraction ne peut pas être attribuée à une phase de type fluorite.
- (iv) Cette raie de diffraction supplémentaire est donc nécessairement attribuée à la phase SBT. Il ne peut s'agir de la réflexion  $(008)_{\text{SBT}}$  puisqu'elle est hors du domaine angulaire analysé.
- (v) L'intensité de cette réflexion ne varie pas selon la nature du réseau étudié. Ceci indique que le volume de cette contribution reste invariant. D'après le Tableau 3-1, le seul volume invariant dans les condensateurs 2D gravés, 3D gravés et 3D non gravés est celui correspondant à la portion de la couche de SBT déposée sur les bords de l'électrode inférieure.

L'ensemble de ces arguments permet d'attribuer cette intensité diffractée à la réflexion  $(115)_{\text{SBT}}$  correspondant à la **contribution de la portion de SBT déposée sur les bords de l'électrode inférieure** (contribution M2). Il faut noter que, même si cela n'apparaît pas clairement sur la Figure 3-20-b, la zone M2 contribue aussi à l'intensité diffractée de la réflexion  $(200)_{\text{SBT}}$  à environ  $15,88^\circ$  en  $2\theta$ .

Le Tableau 3-1 montre que dans le réseau de condensateurs 2D gravés, seules les zones M1 et M2 contribuent à l'intensité diffractée. Sur la Figure 3-20-a, la contribution des bords étant identifiée par la raie de diffraction à  $14,22^\circ$ , la réflexion apparaissant à  $14,37^\circ$  peut être associée à la **zone M1**.



**Figure 3-20 :** Profils des réflexions de Bragg  $(115)_{\text{SBT}}$  (a) et  $(200)_{\text{SBT}}$  (b) dans les différentes géométries de réseaux.

Dans le cas des réseaux de condensateurs 3D (gravés ou non), la zone M3 contribue également à l'intensité diffractée (Tableau 3-1). Ainsi, le profil de la raie de diffraction principale située autour de  $14,4^\circ$  en  $2\theta$  correspond à la somme pondérée des contributions M1 et M3. Selon que le réseau est gravé ou non, le volume de la zone M3 diffère et le profil de la raie correspondante est modifié (en position et en intensité). Ainsi, la raie principale attribuée au réseau de condensateurs 3D non gravés (présentant un volume important de zone M3) est sensiblement à la même position que celle correspondant au réseau de “pseudo-condensateur”.

Pour terminer, on peut également constater que le rapport d'intensité entre les réflexions  $(115)_{\text{SBT}}$  et  $(200)_{\text{SBT}}$  dépend de la nature du réseau de condensateurs analysé. Ceci peut s'expliquer qualitativement en considérant des variations de texture du film mince de SBT selon les zones du condensateur.

En résumé, la diffraction de rayons X sur des réseaux de condensateurs 2D et 3D permet d'isoler trois contributions microstructurales majeures correspondant à des zones différentes du film de SBT dans le condensateur. Toutefois, la désomation précise de chacune des contributions nécessite l'utilisation de méthodes d'ajustement de profil. Ces contributions peuvent ensuite être reliées aux volumes des zones M1, M2 et M3 estimés précédemment.

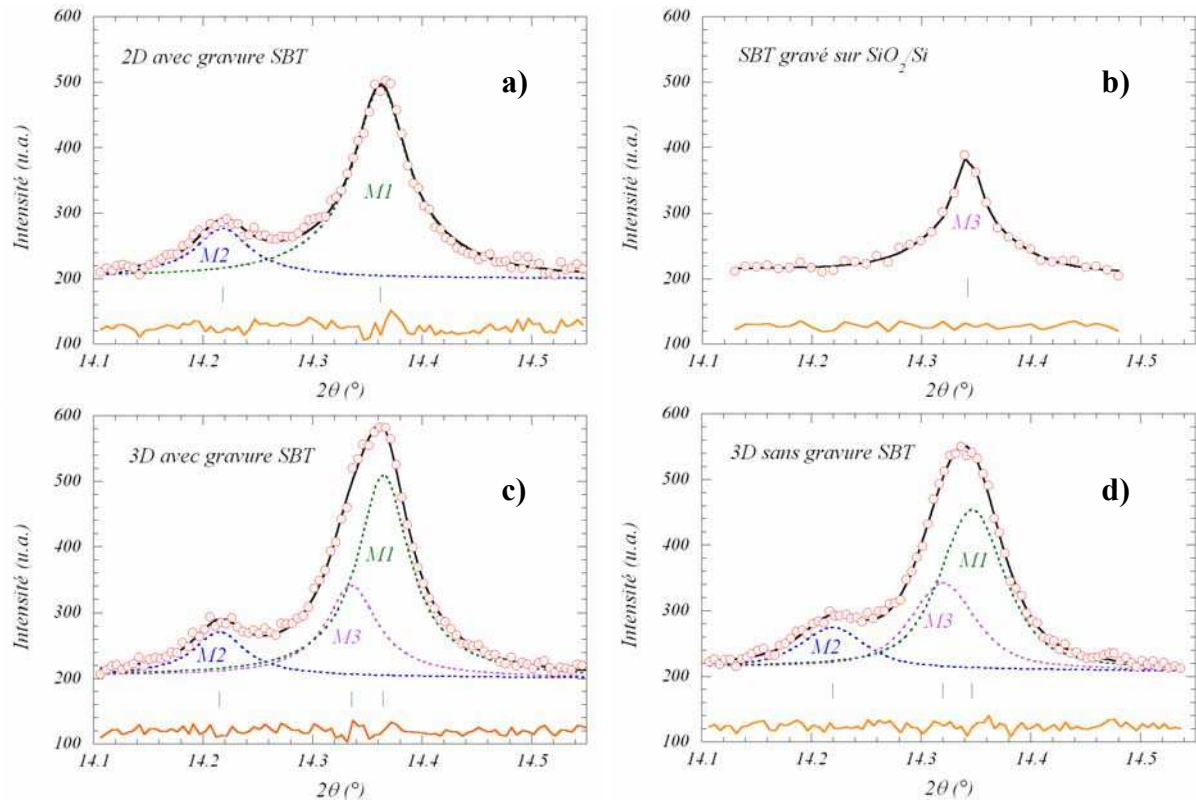
#### (a) Ajustement individuel de profil

Les profils de raies observés ont été ajustés individuellement en utilisant le programme WinPlotR. Dans ces ajustements, l'ensemble des paramètres de position, de largeur et d'intensité ont été affinés. Seul le nombre de contributions a été contraint par le modèle microstructural (Tableau 3-1). La Figure 3-21 présente les ajustements des réflexions (115)<sub>SBT</sub> collectées sur les différents réseaux de condensateurs. Sur la base de cette Figure et du Tableau 3-2, plusieurs remarques peuvent être faites :

- (i) Pour les quatre types de réseaux étudiés, les ajustements individuels de profil, à partir d'un nombre de réflexions correspondant au nombre de contributions, s'avèrent satisfaisants. Ils valident ainsi, dans un premier temps, le modèle proposé. Toutefois, on peut noter que, dans le cas des condensateurs 2D gravés, un ajustement de meilleure qualité peut être obtenu en prenant en compte une faible contribution de la zone M3.
- (ii) Dans le cas des réseaux 2D et 3D gravés, les positions des réflexions correspondant aux contributions M1 et M2 sont très proches. Seule la contribution importante de la zone M3 dans les réseaux 3D marque la différence.
- (iii) La position de la réflexion associée à la zone M3 est sensiblement la même entre le réseau de condensateurs 3D gravés et le réseau de "pseudo-condensateurs".

	2D gravé			3D gravé			3D non gravé			SBT sur SiO <sub>2</sub>		
	M1	M2	M3	M1	M2	M3	M1	M2	M3	M1	M2	M3
Position (°)	14,362	14,218	-	14,365	14,215	14,336	14,348	14,219	14,320	-	-	14,342
Largeur(°)	0,063	0,063	-	0,058	0,058	0,058	0,068	0,068	0,068	-	-	0,043
Intensité intégrée (u.a.)	30,2	7,8	-	28,4	6,1	13	23,2	6,1	14,4	-	-	14,4

**Tableau 3-2 :** positions, largeurs à mi-hauteur et intensités intégrées des contributions M1, M2, M3 des réseaux de condensateurs analysés.



**Figure 3-21 :** Ajustements individuels des profils des raies de diffraction des réseaux de condensateurs : a) 2D avec gravure de SBT ; b) SBT/SiO<sub>2</sub>/Si ; c) 3D avec gravure de SBT ; d) 3D sans gravure de SBT. Ces ajustements ont été effectués sur la base des contributions microstructurales M1, M2 et M3.

En conclusion, dans tous les réseaux où le film mince de SBT est gravé, la position des réflexions correspondant à chaque contribution microstructurale varie très peu. De plus, lorsque les volumes estimés de contributions sont équivalents, les intensités intégrées sont très proches. Ainsi, ces premiers ajustements de profil attestent, qualitativement, la validité du modèle microstructural proposé pour les réseaux de condensateurs gravés, chaque contribution microstructurale M1, M2 et M3 pouvant être distinguée. Néanmoins, l'ajustement effectué sur le réseau de condensateurs 3D non gravés correspond à des contributions sensiblement différentes de celles extraites dans les trois autres cas. Ceci semble mettre en évidence le rôle de l'étape de gravure sur la microstructure du film mince de SBT.

### (b) Ajustement de profil total et discussion du modèle microstructural

Les ajustements de profil individuels ont validé le modèle microstructural proposé, mais ne permettent pas d'obtenir des informations sur les paramètres de maille et les textures éventuelles des trois contributions microstructurales. Pour pallier ce problème, les raies de diffraction mesurées ont été ajustées en utilisant une méthode d'ajustement de profil total (Rietveld, 1967 ; Rietveld, 1969) à l'aide du programme Fullprof 2000 (Roisnel & Rodriguez-Carvajal, 2001 ; Rodriguez-Carvajal, 2002). Sur la base des remarques faites dans le

paragraphe précédent, l'approche a consisté à considérer l'intensité diffractée comme la somme de trois contributions distinctes (M1, M2 et M3) dont les proportions varient selon le réseau de condensateurs étudié. L'ensemble des ajustements de profil a été effectué en prenant en compte l'élargissement instrumental des raies de diffraction. Pour ce faire, un diagramme de diffraction a été enregistré sur un échantillon standard de silicium et la méthode utilisée précédemment sur des poudres de SBT a été appliquée (Muller *et al.*, 2003).

On rappelle que l'intensité diffractée d'une raie de diffraction peut s'écrire sous la forme :

$$I_{\vec{h}} = S \cdot P_{\vec{h}} \cdot m_{\vec{h}} \cdot Lp \cdot |F_{\vec{h}}|^2 \quad (1)$$

où,  $|F_{\vec{h}}|$  : facteur de structure pour la réflexion  $\vec{h}$ . Il s'écrit sous la forme :

$$F_{\vec{h}} = \sum_{j=1}^{maille} f_j \cdot N_j \cdot \exp(2i\pi \cdot \vec{h} \cdot \vec{x}_j) \cdot \exp\left(-B_j \frac{\sin^2 \theta_{\vec{h}}}{\lambda^2}\right) \quad (2)$$

où,  $f_j$  : facteur de diffusion.

$\vec{h}$  : indices ( $hkl$ ) pour la réflexion considérée.

$\vec{x}_j$  : coordonnées ( $x_j, y_j, z_j$ ) de l'atome  $j$  dans la maille.

$N_j$  : taux d'occupation des atomes sur leur site.

$B_j$  : facteur de déplacements atomiques ou facteur de Debye-Waller.

$S$  : facteur d'échelle commun à toutes les directions.

$m_{\vec{h}}$  : multiplicité de la réflexion  $\vec{h}$ .

$Lp$  : facteur de Lorentz et de polarisation.

$P_{\vec{h}}$  : facteur décrivant les effets d'orientation préférentielle. Il répond à la formule de March-Dollase (Dollase, 1986):

$$P_{\vec{h}} = G_2 + (1 - G_2) \left( (G_1 \cos \alpha_h)^2 + \frac{\sin^2 \alpha_h}{G_1} \right)^{-3/2} \quad (3)$$

- où,  $G_1$  : paramètre d'orientation préférentielle (encore noté Pref) dépendant de la géométrie de diffraction et de la forme des cristallites
- $\alpha_h$  : est l'angle direct entre le vecteur de diffusion et la direction d'orientation préférentielle
- $G_2$  : paramètre d'orientation local. Nous l'avons considéré comme égal à 0 pour chacune des contributions M1, M2 et M3.

Dans un premier temps, en utilisant un modèle structural commun permettant de contraindre les intensités, les paramètres de maille et de texture de chaque contribution ont été affinés de manière indépendante quel que soit le réseau de condensateurs analysé. Le modèle structural introduit est celui correspondant à l'affinement de structure d'une poudre de référence de  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  (Muller *et al.*, 2003). De plus, compte tenu de la largeur des raies, les paramètres de mailles  $a$  et  $b$  du SBT ont été considérés comme égaux. Ainsi, l'ensemble des ajustements de profil total correspondent à une symétrie cristalline pseudo-quadratique.

Conformément aux ajustements individuels de profil, il ressort de l'ajustement de profil total que les caractéristiques microstructurales des contributions M1, M2 et M3 sont très proches dans le cas des réseaux soumis à une étape de gravure de SBT. Les ajustements montrent aussi des variations sensibles des caractéristiques microstructurales des contributions M1 et M3 des condensateurs 3D non gravés.

A partir de ces résultats, une seconde étape dans l'ajustement de profil a consisté à imposer les caractéristiques microstructurales (paramètres de maille et paramètre  $G_1$ ) de chaque contribution quel que soit le type de réseau et à ajuster les intensités observées de ces contributions par l'intermédiaire d'un facteur d'échelle ( $S$ ) (cf. équation (1)).

Le Tableau 3-3 rassemble les paramètres de maille et le paramètre de texture ( $G_1$ ) des différentes contributions imposés dans chaque réseau de condensateurs. De l'analyse de ce tableau ressortent plusieurs remarques :

- (i) Pour tous les réseaux présentant une portion de SBT déposée sur les bords de l'électrode inférieure, les paramètres de maille et le paramètre de texture de la contribution M2 sont identiques.
- (ii) Les paramètres de maille et de texture des contributions M1 et M3 varient légèrement selon la nature du réseau étudié. Ceci provient, en partie, du fait que ces contributions M1 et M3 sont très proches et qu'il est plus délicat de

les séparer. Il faut cependant noter que les paramètres de maille de la contribution M3 des réseaux 2D et 3D ont été fixés à des valeurs les plus proches possibles de celles extraites de l'analyse du réseau de "pseudo-condensateurs" SBT/SiO<sub>2</sub>/Si.

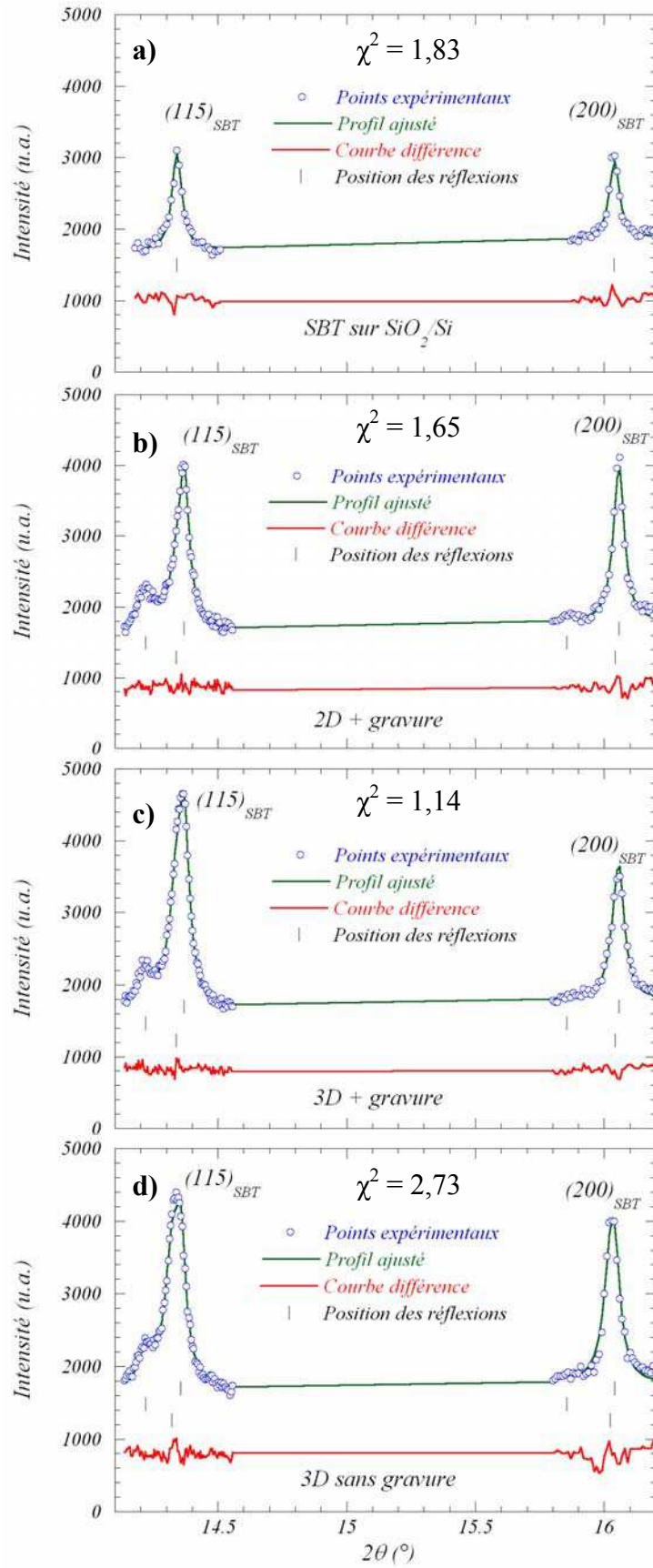
- (iii) Il est important de noter que les ajustements de profil total des réseaux 2D et 3D gravés ont été effectués dans des conditions strictement identiques. Seule l'orientation préférentielle, selon la direction [200], de la contribution M1 a été renforcée pour le réseau 2D gravé. La contribution M2 présente, quant à elle, une texture dans la direction [115] et la contribution M3 ne présente pas de texture marquée.
- (iv) Enfin, on constate que le déplacement vers les petits angles de la contribution M2 ("side walls") s'explique par des paramètres de maille notablement différents de ceux des contributions M1 et M3.

	<i>M1</i>		<i>M2</i>		<i>M3</i>	
	<i>Paramètres de maille</i>	<i>Texture</i>	<i>Paramètres de maille</i>	<i>Texture</i>	<i>Paramètres de maille</i>	<i>Texture</i>
<b>SBT gravé sur SiO<sub>2</sub>/Si</b>	-	-	-	-	a = 5,521 Å c = 25,185 Å	G <sub>1</sub> (200) = 0,7
<b>2D + gravure SBT</b>	a = 5,515 Å c = 25,100 Å	G <sub>1</sub> (200) = 0,65	a = 5,585 Å c = 25,270 Å	G <sub>1</sub> (115) = 0,6	a = 5,520 Å c = 25,200 Å	Pas d'orientation préférentielle
<b>3D + gravure SBT</b>	a = 5,515 Å c = 25,100 Å	G <sub>1</sub> (200) = 0,75	a = 5,585 Å c = 25,270 Å	G <sub>1</sub> (115) = 0,6	a = 5,520 Å c = 25,200 Å	Pas d'orientation préférentielle
<b>3D sans gravure SBT</b>	a = 5,521 Å c = 25,117 Å	G <sub>1</sub> (200) = 0,75	a = 5,585 Å c = 25,270 Å	G <sub>1</sub> (115) = 0,6	a = 5,520 Å c = 25,227 Å	G <sub>1</sub> (200) = 0,7

**Tableau 3-3 :** paramètres de maille et de texture imposés pour chaque contribution microstructurale M1, M2 et M3 dans les ajustements de profil total des raies mesurées sur les réseaux de condensateurs 3D avec et sans gravure, 2D avec gravure et SBT gravé déposé sur SiO<sub>2</sub>/Si.

Les résultats des ajustements de profil total sont illustrés sur la Figure 3-22. La qualité des ajustements est jugée sur les courbes différences et par les valeurs du facteur d'accord  $\chi^2$  (test statistique).





**Figure 3-22 :** ajustements de profil total effectués sur la base des paramètres reportés dans le Tableau 3-3 : a) réseaux de “pseudo-condensateurs” SBT/SiO<sub>2</sub>/Si ; b) réseau 2D avec gravure SBT ; c) réseau 3D avec gravure SBT ; d) réseau 3D sans gravure SBT. Le facteur d'accord  $\chi^2$  permet de juger la qualité des ajustements.

A partir des facteurs d'échelle affinés, les pourcentages massiques de chaque contribution ont été calculés. En considérant que les trois contributions correspondent à une même composition moyenne, on peut assimiler ces pourcentages massiques à des pourcentages volumiques. Dès lors, ceux-ci peuvent être comparés aux pourcentages volumiques déduits du modèle microstructural (Tableau 3-1). Le Tableau 3-4 compare ainsi les proportions des contributions extraites des ajustements à celles déduites du modèle. Cette comparaison permet de discuter plus en détail le modèle microstructural :

- (i) La proportion de contribution M1 est plus importante pour le réseau 2D gravé que pour le réseau 3D gravé. Etant donné que le volume total de SBT dans ces deux réseaux est identique (Tableau 3-1 et section 3.2.2), ce résultat confirme que l'électrode inférieure est plus petite dans le réseau 3D. De plus, la proportion de contribution M1 est plus forte pour un réseau 3D gravé que pour un réseau 3D non gravé. Les dimensions de l'électrode inférieure étant identiques dans les deux cas, cette constatation est en accord avec une augmentation globale du volume de phase SBT dans les échantillons non gravés. Dans ce cas, la proportion de la contribution M1 diminue au profit de la contribution M3.
- (ii) Concernant la contribution M2, on note que les proportions déterminées pour les réseaux de condensateurs 2D et 3D gravés sont sensiblement égales, ceci indiquant que les volumes de cette contribution sont quasiment identiques. Toutefois, les proportions de contribution M2 extraites des ajustements apparaissent bien inférieures à celles déduites du modèle. On peut en déduire que le volume des "side walls" contribuant à la réflexion déplacée vers les petits angles est notablement plus faible que celui estimé initialement. Cette diminution de la contribution M2 se fait au profit de la contribution M3. Ceci vient renforcer les observations faites par microscopie électronique à transmission qui ont mis en évidence la difficulté de localiser précisément les frontières entre les différentes contributions (3.3.3.1).

	<i>M1</i>		<i>M2</i>		<i>M3</i>	
	% massique	% déduit du modèle	% massique	% déduit du modèle	% massique	% déduit du modèle
<b><i>SBT gravé sur SiO<sub>2</sub>/Si</i></b>	-	-	-	-	100	100
<b><i>2D avec gravure SBT</i></b>	62	70	13	30	25	-
<b><i>3D avec gravure SBT</i></b>	47	50	9	30	44	20
<b><i>3D sans gravure SBT</i></b>	35	42	9	25	56	33

**Tableau 3-4 :** Comparaison des pourcentages massiques extraits des ajustements de profil avec ceux du modèle microstructural proposé (Tableau 3-1).

### (c) Conclusion

Les expériences de diffraction de rayons X à haute résolution ont été menées sur quatre réseaux de condensateurs présentant des géométries différentes. Pour chaque réseau, les réflexions (115)<sub>SBT</sub> et (200)<sub>SBT</sub> ont été collectées puis ajustées individuellement dans un premier temps. Cette approche a permis d'identifier clairement trois contributions microstructurales (M1, M2 et M3) correspondant à des portions du film de SBT en contact avec différents substrats. Dans un second temps, les trois contributions microstructurales ont été analysées de manière indépendante pour chaque réseau à l'aide d'une méthode d'ajustement de profil total. Enfin, les profils des raies de diffraction mesurés sur chaque réseau de condensateurs ont été ajustés en imposant les caractéristiques microstructurales des trois contributions. Cette approche a permis d'estimer les volumes des trois contributions à partir de l'affinement des facteurs d'échelle. Les principales conclusions de ces études sont les suivantes :

- (i) Les résultats expérimentaux et les ajustements associés révèlent l'influence de la nature du substrat sur les propriétés microstructurales du film mince de SBT. Ces études sont en faveur d'un film de SBT présentant trois contributions distinctes en accord avec le modèle microstructural proposé (section 3.3.1). Néanmoins, les analyses quantitatives montrent un désaccord entre les volumes déduits du modèle microstructural et ceux extraits des ajustements de profil. Ceci indique que le modèle microstructural initial doit être partiellement revu afin, notamment, de minimiser la proportion de la contribution M2 correspondant aux "side walls". Ce désaccord provient essentiellement de l'ambiguïté sur la détermination des frontières entre les

trois contributions microstructurales, ambiguïté déjà mise en évidence par microscopie électronique à transmission (section 3.3.3.1).

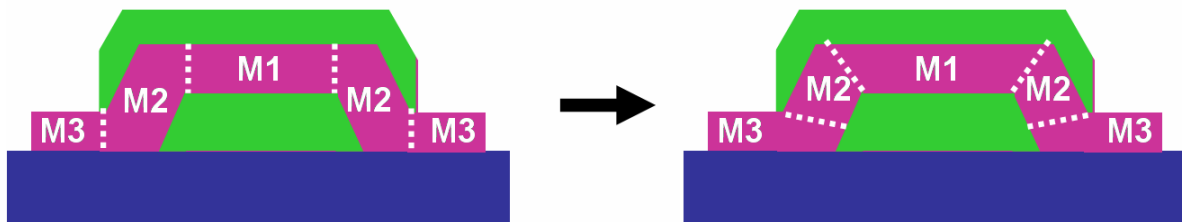
- (ii) Malgré l'incertitude sur la détermination des volumes des différentes contributions, ces analyses ont permis d'identifier clairement, dans tous les réseaux de condensateurs possédant une électrode inférieure gravée, une contribution microstructurale associée à la portion du film SBT déposée sur les bords de l'électrode inférieure. Les ajustements de profil total des réflexions correspondant à cette contribution ont permis de montrer que les "sides walls" présentent une texture partielle dans la direction [115] et une distorsion de la maille cristalline importante. Ces résultats sont en accord avec le déplacement de taches du réseau réciproque observées par microdiffraction électronique à transmission (section 3.3.3.1).
- (iii) La validité de ce modèle est plus discutable dans le cas du réseau de condensateurs non gravés. Ceci semble mettre en évidence une influence particulière de la gravure sur les propriétés microstructurales de la couche de SBT mais aucune explication claire ne peut être apportée pour l'instant. Néanmoins, des premières analyses par microscopie électronique à transmission ont été menées pour caractériser l'effet de la gravure de la couche de SBT. Il semble que la gravure puisse induire un décollement partiel du film mince de SBT sur une distance de quelques centaines de nanomètres. Cette observation demande à être vérifiée sur un plus grand nombre de condensateurs mais on peut envisager que la gravure relâche certaines contraintes locales.

### 3.3.3.3 Bilan sur le comportement microstructural des bords de condensateur

Les études décrites dans les paragraphes précédents ont permis de caractériser le comportement microstructural de condensateurs présentant une géométrie 3D. Deux échelles d'observation ont été utilisées : une échelle très locale (au sein d'un condensateur unique) où des variations de composition et de microstructure ont été mises en évidence par microscopie électronique à transmission. Dans un second temps, quatre réseaux de condensateurs présentant des géométries différentes ont été analysés par diffraction de rayons X à haute résolution sur source synchrotron. Globalement, cette double approche a abouti à plusieurs résultats importants :

- (i) Trois contributions microstructurales ont été identifiées dans le film ferroélectrique de SBT en géométrie 3D. Ces trois contributions sont relatives à la nature chimique et à la topographie du substrat sur lequel est déposé le film mince.
- (ii) La contribution microstructurale des “side walls” a été isolée. Ainsi, la couche de SBT déposée sur les bords du condensateur présente une texture et une maille cristalline différentes de celles du film déposé sur platine ou sur  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Les analyses chimiques menées par EDS (sur un microscope électronique à transmission) permettent d'attribuer, en particulier, la forte distorsion de la maille cristalline à des variations locales de composition en bismuth et en tantale.

En conclusion, l'ensemble des analyses microstructurales permet de valider qualitativement le modèle proposé initialement (section 3.3.1). Néanmoins sur le plan quantitatif, les résultats de microanalyse et de diffraction de rayons X mettent en exergue la difficulté de déterminer précisément les volumes des trois contributions microstructurales. Les diverses études montrent, en particulier, que le volume de la contribution des “side walls” est plus faible que celui déduit du modèle initial. Il est donc nécessaire d'affiner le modèle microstructural initial afin de mieux rendre compte des résultats expérimentaux. A partir des divers arguments avancés précédemment, un modèle plus complet est présenté sur la Figure 3-23.



**Figure 3-23 :** améliorations du modèle microstructural initial proposées sur la base des résultats apportés par les analyses microstructurales (microscopie électronique à transmission et diffraction de rayons X sur source synchrotron).

### 3.3.4 Bilan sur l'apport des “side walls” dans la géométrie 3D

L'ensemble des études précédentes a été motivé par la caractérisation fine de l'apport des bords de condensateurs dans la géométrie 3D. Cette caractérisation a été effectuée en plusieurs étapes en combinant des analyses électriques et microstructurales.

Tout d'abord, des mesures électriques ont permis d'extraire, à partir d'un modèle adapté, la réponse électrique des "side walls". Leur résistance à la fatigue a ensuite été étudiée et a permis de révéler un comportement différent de celui de la partie plane du condensateur. En particulier, les bords de condensateur présentent un important phénomène de "poling" dépendant de l'amplitude de la tension de cyclage appliquée. Afin de comprendre les phénomènes physiques à l'origine de ce comportement électrique original, des analyses microstructurales, à deux échelles différentes (condensateur unique et réseau de condensateurs), ont été menées par microscopie électronique à transmission et par diffraction de rayons X sur source synchrotron. Ces études ont mis en évidence des variations de composition et de microstructure de la portion du film mince de SBT déposée sur les bords de l'électrode inférieure gravée. En particulier, les "side walls" sont caractérisés par une sur-stœchiométrie en bismuth qui conduit à une distorsion importante de la maille cristalline et à une texture dans la direction [115].

### 3.4 Discussion générale sur la géométrie 3D

La compétition actuelle sur la technologie des mémoires FeRAM amène de plus en plus de groupes industriels à développer des architectures de condensateurs à trois dimensions. Ce concept novateur assure une augmentation significative de charge par unité de surface et permet une meilleure miniaturisation de la mémoire. Le développement de la technologie 3D dans le cadre du projet FLEUR a ouvert un champ d'investigation où la complémentarité des approches électriques et microstructurales s'avère déterminante. L'objectif principal des études menées dans ce travail de thèse a été de comprendre et de caractériser l'apport des bords de condensateur en comparant de manière quasi-systématique des réseaux de condensateurs 2D et 3D. Des techniques de caractérisation fines ont été utilisées pour appréhender cette géométrie 3D à différentes échelles : tests électriques de fiabilité, microscopie électronique à transmission et diffraction de rayons X sur source synchrotron (microfaisceau ou haute résolution). Les résultats majeurs de ces études sont les suivants :

- Du point de vue électrique, les bords de condensateurs présentent une réponse originale qui les distingue de la partie plane du condensateur :
- (i) L'apport des bords de condensateurs dans la technologie 3D augmente considérablement la charge de polarisation du condensateur. Cette caractéristique constitue un avantage certain pour le développement de cette technologie, les deux états stockés dans le point mémoire étant facilement

distinguable. Cependant, l'augmentation de la polarisation due à la contribution des "side walls" n'est pas proportionnelle à l'augmentation de surface associée au passage de 2D à 3D.

- (ii) En terme d'endurance, les condensateurs 3D ne sont pas encore aussi fiables que les condensateurs planaires. L'évolution de la polarisation, en réponse au cyclage électrique, est séparée en deux régimes et révèle, dans les "sides walls", une compétition entre les phénomènes de "wake up" des domaines ferroélectriques et de fatigue.
  - (iii) Le phénomène d'imprint n'est pas accentué par le passage de la géométrie 2D à la géométrie 3D. Néanmoins, le grand nombre de mesures effectuées sous tension continue a permis de montrer que la géométrie 3D est plus sensible au claquage diélectrique que la géométrie planaire.
- Du point de vue microstructural, l'analyse de la géométrie 3D, menée à différentes échelles, a permis d'aboutir aux conclusions suivantes :
- (i) Des expériences de microfluorescence ont permis de vérifier la périodicité chimique de différents réseaux de condensateurs. Ainsi, les étapes technologiques relatives à l'intégration des condensateurs ferroélectriques 2D et 3D sont bien maîtrisées. Néanmoins, la microdiffraction de rayons X a montré que la microstructure (et en particulier l'orientation cristallographique) du film mince de SBT n'est pas totalement contrôlée.
  - (ii) La diffraction de rayons X à haute résolution sur source synchrotron a permis d'identifier et de caractériser quantitativement trois contributions microstructurales dans les condensateurs 3D. En particulier, les bords de condensateurs sont caractérisés par une distorsion importante de la maille cristalline et par une texture différente.
  - (iii) Des études par EDS couplée à un microscope électronique à transmission ont montré des variations locales de composition en bismuth et en tantale au sein des condensateurs 3D. En particulier, sur les bords de condensateurs, la sur-stœchiométrie en bismuth a été corrélée à la distorsion importante de la maille cristalline.
  - (iv) Toutes ces études montrent que la nature chimique et la topographie du substrat influence de manière importante la microstructure du film mince de

SBT. Sur cette base un modèle microstructural a été proposé afin de rendre compte de la microstructure particulière rencontrée en géométrie 3D.

En conclusion, l'ensemble de ces études a permis de corrélérer, au moins en partie, le comportement électrique original des bords de condensateurs à des modifications locales de microstructure et de composition.





## 4. Chapitre 4

### Du condensateur élémentaire à la mémoire non volatile : qualification de la technologie Fujitsu 0,35 $\mu\text{m}$

#### Sommaire

---

<b>4.1</b>	<b>Présentation de la technologie et approche de qualification .....</b>	<b>165</b>
<b>4.2</b>	<b>Caractérisation des condensateurs élémentaires.....</b>	<b>168</b>
4.2.1	Nature des échantillons .....	168
4.2.2	Comportement électrique et uniformité sur le wafer.....	170
4.2.3	Résistance à la fatigue.....	173
4.2.4	Résistance à l'imprint.....	176
4.2.5	Bilan des études sur condensateurs élémentaires IrO <sub>2</sub> /PZT/Pt.....	178
<b>4.3</b>	<b>Condensateurs intégrés : comparaison entre un condensateur unique et un réseau de condensateurs .....</b>	<b>179</b>
4.3.1	Comportement électrique et uniformité sur le wafer.....	179
4.3.2	Résistance à la fatigue.....	184
4.3.3	Résistance à l'imprint.....	187
4.3.4	Bilan sur l'analyse des structures de test et comparaison avec la technologie d'un autre fabricant..	188
<b>4.4</b>	<b>Etude microstructurale de composants.....</b>	<b>190</b>
4.4.1	Etude par microfluorescence X de la coupe A-A' .....	192
4.4.2	Etude couplée par microfluorescence X et microdiffraction X de la coupe B-B' .....	195
4.4.3	Bilan des caractérisations microstructurales de composants .....	199
<b>4.5</b>	<b>Bilan sur la technologie Fujitsu 0,35 <math>\mu\text{m}</math>.....</b>	<b>200</b>

---

Après avoir développé des caractérisations électriques et microstructurales sur des condensateurs à base de PZT et SBT, ce chapitre traite de la qualification d'une technologie actuellement commercialisée par Fujitsu. Cette étude a été menée dans une approche "bottom-up" en allant du condensateur élémentaire au composant (puce) en passant par des réseaux de condensateurs intégrés.

#### 4.1 Présentation de la technologie et approche de qualification

La section 1.1.3 a montré le positionnement de Fujitsu sur la technologie FeRAM. Cette entreprise est actuellement le leader mondial de la technologie en terme de commercialisation avec plus de 150 Millions de composants vendus. Le Tableau 4-1 présente la roadmap du développement de la technologie FeRAM chez Fujitsu dans les prochaines années. Plusieurs points sont à souligner :

- (i) Cette roadmap suit la diminution croissante de la taille des composants avec le passage à une technologie 0,13  $\mu\text{m}$  en 2006 et 0,09  $\mu\text{m}$  en 2008.
- (ii) La conservation du matériau PZT jusqu'à une technologie CMOS 90 nm est plus surprenante. En effet, selon Fujitsu, la technologie FeRAM ne nécessite pas l'intégration d'un matériau tel que SBT ou BLT. L'utilisation d'un matériau à base de bismuth est prévue en 2011 avec l'introduction d'une structure 1T comportant uniquement un transistor.
- (iii) Concernant, l'architecture du point mémoire, celui-ci conserve une structure 1T/1C jusqu'en 2011 mais l'empilement évolue continuellement. En effet, cette feuille de route programme le passage d'une technologie planaire (pour laquelle le condensateur plan se trouve décalé par rapport au transistor) à une technologie empilée (condensateur plan situé sur le transistor) puis, en 2008, à une technologie 3D empilée. En accord avec le chapitre précédent, ce tableau montre, une fois encore, la nécessité de passer à une technologie 3D.

<i>Année de production de masse</i>	2001	2004	2006	2008	2011
<i>Technologie silicium (<math>\mu\text{m}</math>)</i>	0,35	0,18	0,13	0,09	0,065
<i>Mémoire standard (bit)</i>	-	16 Mb	64 Mb	256 Mb	1 Gb
<i>Mémoire embarquée (Byte)</i>	32-64 KB	512 KB	2 MB	8 MB	32 MB
<i>Temps d'accès (ns)</i>	70	30	30	20	20
<i>Temps de cyclage (ns)</i>	150	60	50	50	30
<i>Tension d'opération (V)</i>	3,0	1,8	1,3	1,0	0,7
<i>Taille cellule (<math>\mu\text{m}^2</math>)</i>	6,3	1,3	0,5	0,25	0,034
<i>Taille du condensateur (<math>\mu\text{m}^2</math>)</i>	1,5	0,5	0,12	0,06	
<i>Endurance (cycles)</i>	$10^{10}$	$10^{13}$	Sans limite	Sans limite	Sans limite
<i>Architecture</i>	2T/2C & 1T/1C	1T/1C	1T/1C	1T/1C	1T
<i>Structure de la capacité</i>	Planaire	Empilement	Empilement	3D	
<i>Matériau ferroélectrique</i>	PZT (pulvérisation)	PZT (MOCVD)	PZT (MOCVD)	PZT (MOCVD)	Oxyde à base de Bi

**Tableau 4-1 :** feuille de route du développement de la technologie FeRAM Fujitsu (d'après F. Fily, 2003).

Une collaboration a été initiée en 2003 entre l'industriel japonais, Gemplus et le L2MP pour qualifier la technologie FeRAM 0,35  $\mu\text{m}$  détaillée dans le Tableau 4-1 et possédant une architecture 2T/2C. Ainsi, un wafer intégré (150 mm de diamètre) a été fourni au consortium L2MP/Gemplus pour effectuer des études sur des réseaux de condensateurs intégrés et sur des composants. Pour compléter ces investigations, deux autres wafers possédant des condensateurs élémentaires non intégrés ("short loop") ont été fournis au L2MP. La

méthodologie utilisée pour caractériser la technologie développée par Fujitsu est résumée dans le Tableau 4-2. Ainsi, quatre types d'échantillons (condensateurs élémentaires, condensateurs uniques intégrés, réseaux de condensateurs intégrés et puces) ont été analysés à l'aide de caractérisations électriques et/ou microstructurales:

- (i) Les caractérisations électriques de structures de test (condensateurs élémentaires, condensateurs uniques intégrés ( $2500 \mu\text{m}^2$ ) et réseaux de condensateurs intégrés (de surface totale de  $2484 \mu\text{m}^2$ ) ont été menées en trois étapes :
  - Tout d'abord des caractérisations "standards" par des mesures de cycles d'hystérésis dynamiques, statiques et des mesures C-V ont été développées. Elles ont permis de qualifier l'uniformité de la réponse électrique sur l'ensemble du wafer et d'analyser l'influence de sollicitations telles que la tension et la température.
  - Des tests de fatigue ont permis d'appréhender l'influence de la tension de cyclage et de la température (pour les condensateurs uniques intégrés).
  - Enfin, des mesures d'imprint à différentes tensions continues ont été effectuées.

Les tests de fatigue et d'imprint ont été couplés, au cours de la dégradation, à des mesures C-V afin de discuter les mécanismes physiques à l'origine de cette dégradation.

- (ii) Des premières caractérisations microstructurales ont été menées sur les condensateurs élémentaires et sur les composants. Dans le cas des condensateurs élémentaires, la caractérisation de l'empilement a été effectuée par diffraction des rayons X sur un diffractomètre conventionnel. Les puces ont, quant à elles, été étudiées sur la ligne ID18F à l'ESRF en utilisant un protocole expérimental identique à celui développé pour l'analyse des réseaux de condensateurs 3D de l'IMEC (paragraphe 3.2). Il a donc été possible de caractériser la technologie Fujitsu 2T/2C par microdiffraction et microfluorescence X. Cependant, la caractérisation microstructurale des échantillons ayant débutée en 2004, il n'a pas été possible de la coupler à des études par microscopie électronique à transmission. Néanmoins, les résultats de microdiffraction et de microfluorescence X ont été comparés à une coupe transverse MET obtenue par Fujitsu.

			Condensateurs élémentaires	Condensateur unique intégré	Réseau de condensateurs intégrés	Puce
Caractérisations électriques	Caractérisations "standards"	Rendement sur Wafer	+	+	+	
		Influence tension	+	+	+	
		Influence température		+		
	Fatigue	Influence tension	+	+	+	
		Mesures C(V)	+	+		
		Influence température		+		
	Imprint	Influence tension	+	+	+	
		Mesures C(V)	+			
Caractérisations microstructurales	Diffraction conventionnelle		+			
	Microdiffraction X					+
	Microfluorescence X					+

**Tableau 4-2 :** qualification de la technologie Fujitsu : résumé des analyses électriques et microstructurales.

Les prochains paragraphes traiteront des résultats des études résumées dans le Tableau 4-2. Il est important de noter que, afin de qualifier la technologie, les résultats électriques obtenus seront discutés en rapport avec les spécifications couramment utilisées dans l'industrie des mémoires FeRAM. D'autre part, afin de situer cette technologie sur le marché des mémoires FeRAM, les résultats électriques sur réseaux de condensateurs intégrés seront comparés à ceux d'une autre technologie industrielle appelée B dans ce mémoire.

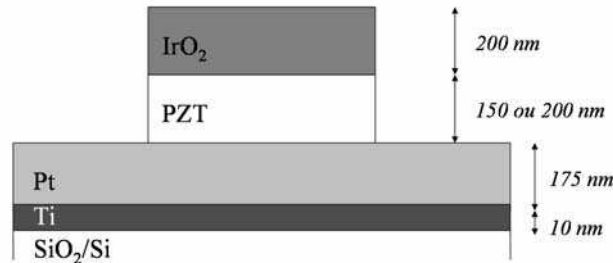
## 4.2 Caractérisation des condensateurs élémentaires

La première étape de qualification de la technologie FeRAM Fujitsu a consisté à mener des études amont sur des condensateurs élémentaires. Ces investigations permettent de discuter la qualité microstructurale et électrique des condensateurs avant leur intégration dans l'architecture silicium submicronique.

### 4.2.1 Nature des échantillons

L'étude a porté sur deux wafers (short loop) présentant des condensateurs élémentaires de  $0,04 \text{ mm}^2$  ( $200 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$ ) dont l'empilement est schématisé sur la Figure 4-1. Ainsi, dans

cette technologie, le film mince de PZT (de symétrie quadratique), dont l'épaisseur varie de 150 nm pour un wafer à 200 nm pour l'autre, est déposé entre deux électrodes de natures chimiques différentes ce qui peut avoir une influence non négligeable sur la réponse électrique (Scott, 2000 ; Kim & Song, 2003).

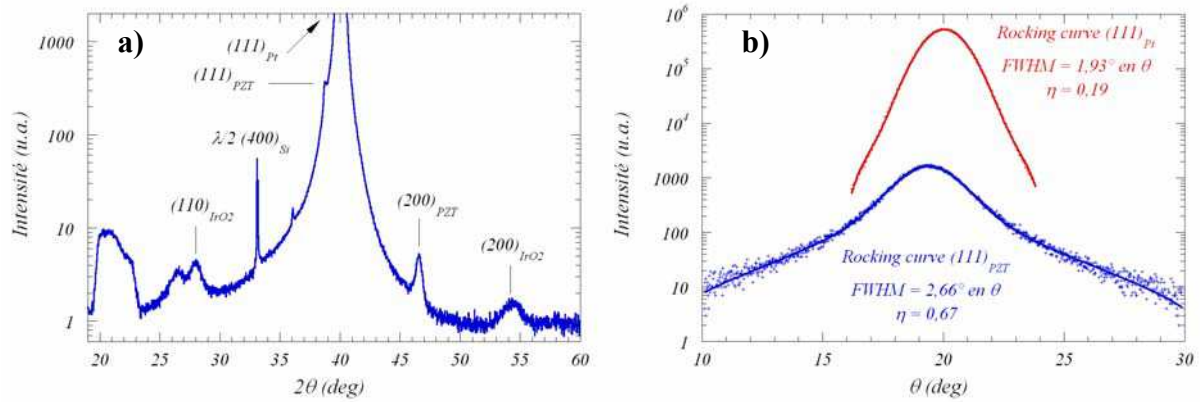


**Figure 4-1** : empilement de couches dans les condensateurs élémentaires élaborés par Fujitsu.

La Figure 4-2 présente les résultats de diffraction des rayons X obtenus sur une portion de wafer comportant des condensateurs élémentaires IrO<sub>2</sub>/PZT/Pt (épaisseur de PZT de 150 nm). Ces mesures ont été effectuées sur un diffractomètre conventionnel de type Siemens-Bruker D5000 à une longueur d'onde de 1,5418 Å. La Figure 4-2-a présente le diagramme de diffraction de rayons X ( $\theta$ -2 $\theta$ ) obtenu en géométrie Bragg-Brentano sur le domaine angulaire 20-60° en 2 $\theta$ . La Figure 4-2-b présente les rocking curves mesurées sur les réflexions de Bragg (111)<sub>Pt</sub> et (111)<sub>PZT</sub>. Plusieurs commentaires peuvent être faits sur la base de cette étude :

- (i) L'indexation des raies de diffraction (Figure 4-2-a) permet de vérifier la nature de l'empilement présenté sur la Figure 4-1. En revanche, il n'est pas possible d'indexer toutes les raies car des structures de test inconnues et différentes des condensateurs élémentaires sont également présentes sur la portion de wafer analysée par diffraction.
- (ii) Les Figures 4-2-a et 4-2-b mettent en évidence la forte texture [111] de l'électrode inférieure de Pt. En effet, la rocking curve effectuée sur la réflexion de Bragg (111)<sub>Pt</sub> présente une faible dispersion en angle, la largeur à mi-hauteur de la raie étant de 1,93° en  $\theta$ .
- (iii) Enfin, ces études par diffraction montrent la forte texture des films de PZT selon la direction [111]. En effet, le rapport d'intensité entre les raies (111)<sub>PZT</sub> et (200)<sub>PZT</sub> est d'environ 70 (Figure 4-2-a). De plus, la rocking curve de la réflexion (111)<sub>PZT</sub> présente une largeur à mi hauteur inférieure à 3° en  $\theta$  (Figure 4-2-b). A titre de comparaison, il faut noter que cette texture

est légèrement inférieure à celle des condensateurs  $\text{Pt/PbZr}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_3/\text{Pt}$  étudiés dans la section 2.2.



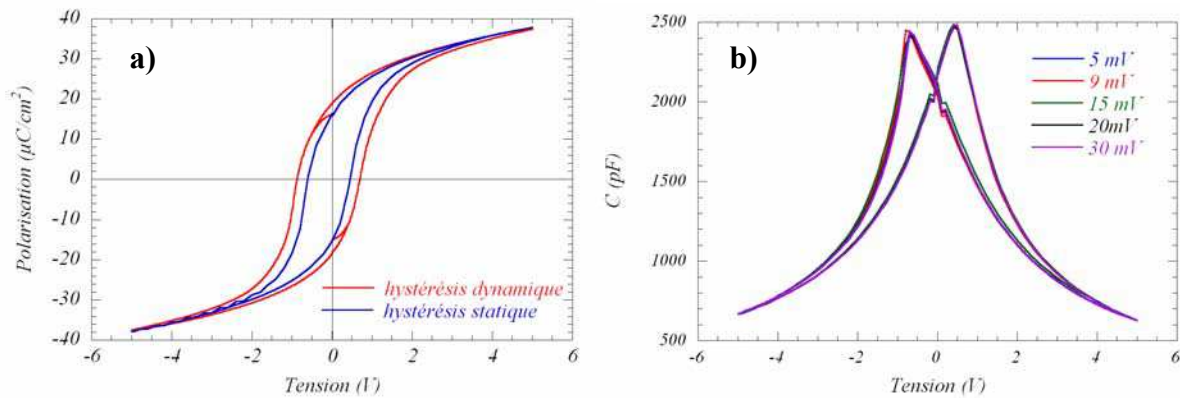
**Figure 4-2** : diagrammes de diffraction de rayons X obtenus sur des condensateurs élémentaires  $\text{IrO}_2/\text{PZT}/\text{Pt}$  : a) diagramme  $\theta$ - $2\theta$  en mode réflexion; b) rocking curves sur les raies  $(111)_{\text{Pt}}$  et  $(111)_{\text{PZT}}$ .

#### 4.2.2 Comportement électrique et uniformité sur le wafer

Après la description microstructurale succincte de l'empilement constituant les condensateurs élémentaires à base de PZT, leur comportement électrique a été analysé. La Figure 4-3 présente les caractéristiques électriques des condensateurs élémentaires à base de PZT (150 nm d'épaisseur) en réponse à trois types de sollicitations : (1) cycle d'hystérésis dynamique mesuré à une fréquence de 100 Hz et une tension de  $\pm 5$  V ; (2) cycle d'hystérésis statique effectué de -5 V à +5 V par palier de 0,2 V (1 seconde de relaxation) ; (3) mesures C-V réalisées de -5 V à +5 V avec une tension alternative d'amplitude variable et de fréquence 100 kHz. Plusieurs remarques peuvent être faites sur la base de ces mesures :

- (i) La Figure 4-3-a compare les cycles d'hystérésis dynamique et statique (ou relaxé). Il ressort que, comme dans le cas des condensateurs à base de SBT (paragraphe 2.1.2.1.2), le phénomène de relaxation est relativement marqué pour les condensateurs à base de PZT ( $\sim 3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ). De plus, cette figure montre que la valeur de la polarisation rémanente relaxée issue de la mesure du cycle d'hystérésis dynamique est bien identique à la polarisation rémanente extraite de la mesure statique. Il est donc important, pour définir les valeurs du champ coercitif et des polarisations rémanentes des condensateurs à base de PZT de préciser les conditions de mesure de ces caractéristiques.

- (ii) La Figure 4-3-b montre la faible dépendance de la réponse C-V en fonction de l'amplitude du signal alternatif appliqué à chaque palier. Cette observation garantit que les oscillations des parois de domaines ne dépendent pas de l'amplitude de la tension appliquée et que l'augmentation de la tension alternative n'induit aucune variation de la polarisation réversible.
- (iii) Enfin, il est très important de noter que les mesures des cycles d'hystérésis statiques et des caractéristiques C-V ont été effectuées de manière à ce que les temps de relaxation soient identiques (1 seconde). Cette précaution permet de vérifier que les champs coercitifs mesurés dans les deux cas sont quasiment identiques (hystérésis statique :  $E_{c+} = 30 \text{ kV/cm}$ ,  $E_{c-} = -40 \text{ kV/cm}$  ; C-V :  $E_{c+} = 29 \text{ kV/cm}$ ,  $E_{c-} = -44 \text{ kV/cm}$ ).



**Figure 4-3 :** comportement électrique des condensateurs IrO<sub>2</sub>/PZT/Pt : a) cycles d'hystérésis statique et dynamique ; b) évolution de la caractéristique C-V en fonction de la tension alternative appliquée.

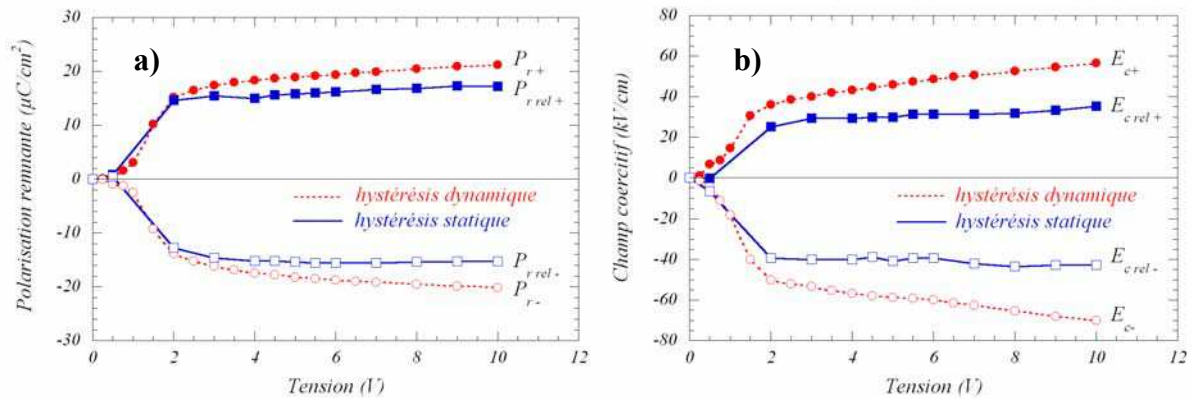
Afin d'étudier plus en détail le comportement électrique des condensateurs à base de PZT, la dépendance en tension de la réponse électrique a été étudiée à l'aide de mesures de cycles d'hystérésis dynamiques et statiques. La Figure 4-4 retrace ainsi les évolutions des polarisations rémanentes (hystérésis dynamique) et rémanentes relaxées (hystérésis statique) et des champs coercitifs et coercitifs relaxés en fonction de la tension de mesure. Trois conclusions principales peuvent être tirées de ces expériences :

- (i) La relaxation est d'autant plus importante que la tension de mesure est grande.
- (ii) Comme cela a été suggéré sur les mesures de la Figure 4-3, il existe une légère, mais monotone, dissymétrie entre les valeurs positives et négatives des polarisations rémanentes et des champs coercitifs. Une origine possible à ce phénomène réside dans la différence de nature chimique entre les



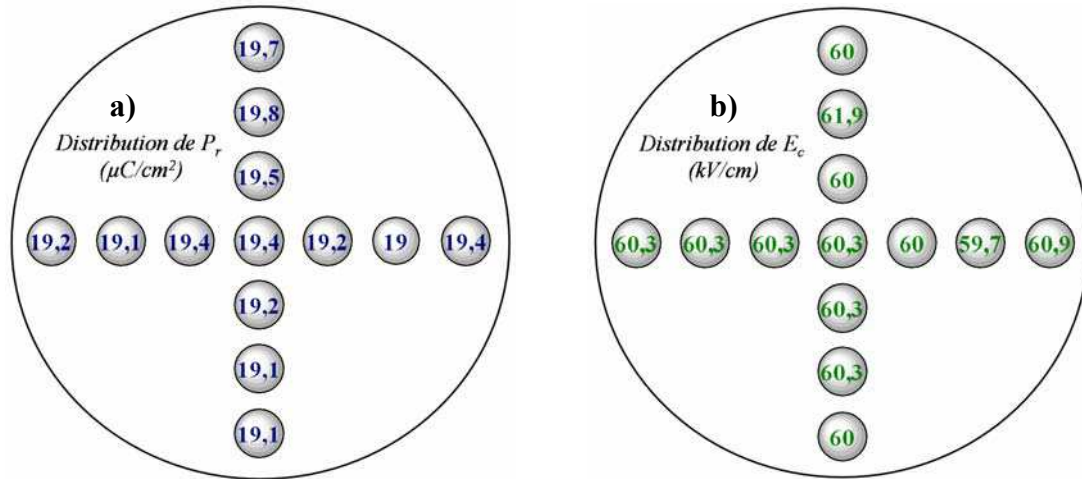
électrodes supérieure ( $\text{IrO}_2$ ) et inférieure (Pt). En effet, il est communément admis, que des électrodes de natures différentes peuvent modifier les caractéristiques de switching du matériau ferroélectrique en induisant des champs électriques internes provoquant un déplacement du cycle d'hystérésis sur l'axe des tensions (Scott, 2000 ; Kim & Song, 2003).

- (iii) La Figure 4-4 montre que les condensateurs ferroélectriques à base de PZT sont portés à saturation pour une tension supérieure (ou égale) à 2 V. Ces condensateurs peuvent donc être intégrés dans une mémoire dans laquelle la tension d'écriture/lecture est supérieure (ou égale) à 2 V. Ce constat est totalement en accord avec la roadmap de Fujitsu qui prévoit (Tableau 4-1), pour la technologie 0,35  $\mu\text{m}$ , une tension d'opération de 3 V.



**Figure 4-4 :** évolution, en fonction de la tension appliquée, de la réponse électrique des condensateurs  $\text{IrO}_2/\text{PZT}/\text{Pt}$  : a) évolution des polarisations rémanentes (hystérésis dynamique) et rémanentes relaxées (hystérésis statique); b) évolution des champs coercitifs relaxés (hystérésis statique) ou non (hystérésis dynamique).

Enfin, pour terminer la description du comportement électrique des condensateurs élémentaires  $\text{IrO}_2/\text{PZT}/\text{Pt}$ , la Figure 4-5 présente la répartition, sur un wafer, des polarisations rémanentes et des champs coercitifs. Il faut noter que ces mesures ont été effectuées à partir de cycles d'hystérésis dynamiques (fréquence 100 Hz et amplitude  $\pm 5$  V) sur des condensateurs dont l'épaisseur de PZT est égale à 200 nm. D'autre part, les valeurs inscrites correspondent aux valeurs moyennes :  $P_r = (|P_{r+}| + |P_{r-}|)/2$  et  $E_c = (|E_{c+}| + |E_{c-}|)/2$ . Ces distributions très homogènes attestent la qualité des échantillons et le rendement de fabrication de Fujitsu. En effet, la dispersion en polarisation rémanente et en champ coercitif est de l'ordre de 4% ce qui, en terme d'application mémoire, entre totalement dans les spécifications couramment employées (de l'ordre de 10%).



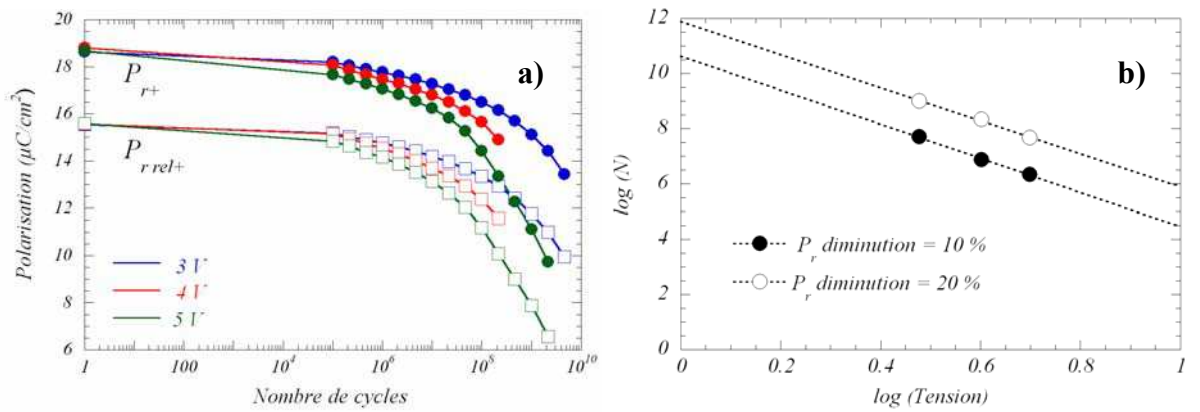
**Figure 4-5 :** distribution de  $P_r$  (a) et  $E_c$  (b) sur un wafer ("short loop").

### 4.2.3 Résistance à la fatigue

La section précédente a permis d'attester la qualité des condensateurs  $\text{IrO}_2/\text{PZT}/\text{Pt}$  en terme de réponse électrique et d'uniformité sur le wafer. En complément, la résistance à la fatigue a été analysée. L'influence de la tension de cyclage sur la fatigue électrique est illustrée à partir des évolutions des polarisations rémanentes et rémanentes relaxées en fonction du nombre de cycles de renversement de polarisation (Figure 4-6-a). Le cyclage a été effectué avec une tension carrée de fréquence 100 kHz et les cycles d'hystérésis dynamiques ont été mesurés à une fréquence de 100 Hz et une tension de  $\pm 5$  V. A partir de ces tests, le logarithme du nombre de cycles nécessaires pour diminuer la polarisation rémanente de 10% ou 20% est représenté en fonction du logarithme de la tension (demi amplitude) de cyclage (Figure 4-6-b). Cette représentation permet, après ajustement des résultats expérimentaux, de prévoir la dégradation de polarisation associée à l'amplitude de cyclage. Sur la base des résultats présentés dans la Figure 4-6, plusieurs points peuvent être discutés :

- (i) Comme dans le cas des condensateurs à base de SBT, il est très clair que la tension de cyclage a une influence importante sur la dégradation des propriétés électriques du film mince de PZT. Plus la tension est grande, plus la cinétique de dégradation de la polarisation rémanente est rapide. Néanmoins, cette dégradation ne semble pas trop affecter le phénomène de relaxation puisque l'écart entre  $P_{r+}$  et  $P_{r\text{rel}+}$  reste le même au cours des cycles de fatigue.
- (ii) En terme d'application mémoire, ces quelques tests montrent que la fatigue des matériaux PZT est relativement rapide mais proche des valeurs

annoncées dans la feuille de route pour la technologie 0,35  $\mu\text{m}$  (Tableau 4-1). En effet, à  $\pm 3 \text{ V}$ , la dégradation de polarisation après  $10^{10}$  cycles de renversement de polarisation est de l'ordre de 10%. De plus, l'extrapolation des résultats expérimentaux prévoit, pour une tension de cyclage de  $\pm 1 \text{ V}$ , une dégradation de  $P_r$  de l'ordre de 20% après  $10^{12}$  cycles (Figure 4-6-b). Il faut toutefois noter que Fujitsu a montré une influence de la composition sur l'endurance des matériaux PZT en couche mince (résultats non publiés). Sur la base de ces résultats, Fujitsu a annoncé, dans une communication récente (Horii, 2004) et en accord avec la roadmap établie pour 2004, une diminution de polarisation rémanente inférieure à 10% après  $10^{13}$  cycles à une tension de  $\pm 3 \text{ V}$ .

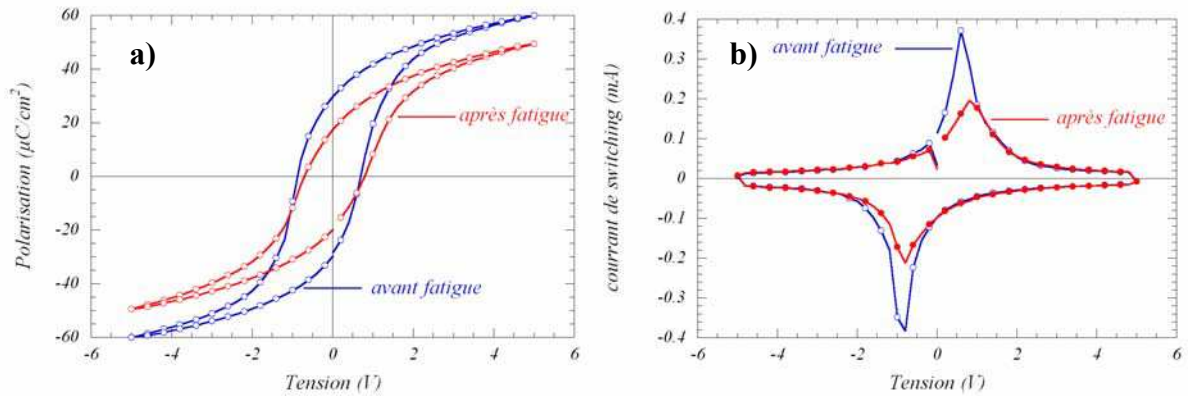


**Figure 4-6 :** influence de la tension de cyclage sur la fatigue électrique des condensateurs IrO<sub>2</sub>/PZT/Pt : a) évolution de  $P_{r+}$  et  $P_{rrel+}$ ; b) extrapolation de la dépendance en tension de  $P_r = (|P_{r+}| + |P_{r-}|)/2$ .

Quelques arguments peuvent être avancés pour proposer à une première interprétation des mécanismes physiques à l'origine de la dégradation des propriétés électriques des condensateurs IrO<sub>2</sub>/PZT/Pt avec le cyclage électrique :

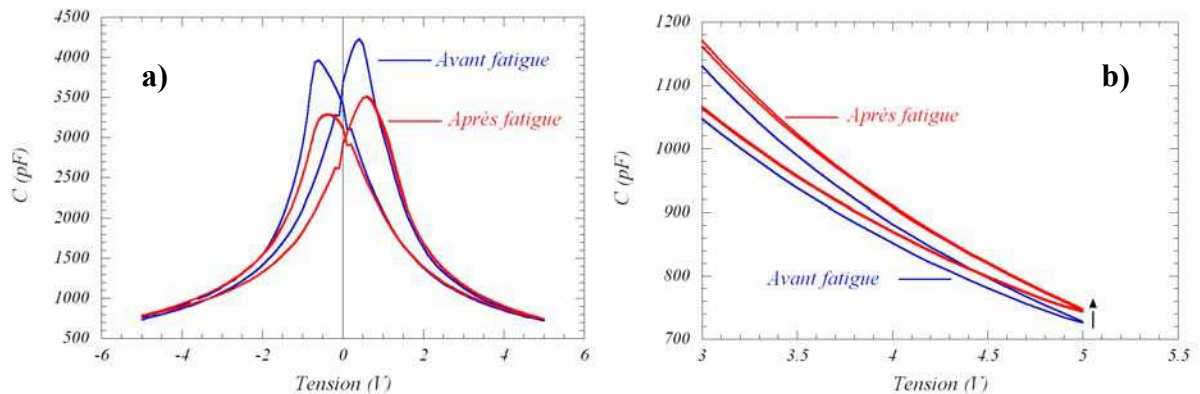
- (i) Les Figures 4-7-a et 4-7-b comparent les cycles d'hystérésis et les courants de switching avant et après cyclage à  $\pm 5 \text{ V}$  et 100 kHz. Ces résultats traduisent le caractère relativement "classique" de la fatigue des matériaux PZT. En effet, celle-ci est caractérisée, sur le cycle d'hystérésis, par une diminution de la polarisation rémanente et un basculement du cycle. Sur les courants de switching, la fatigue se manifeste par une diminution et un élargissement du pic de courant maximum. De plus, on note un léger déplacement, vers les tensions positives, de la réponse électrique du matériau. Dès lors, les mécanismes physiques tels que la présence d'une couche passive aux interfaces entre le matériau ferroélectrique et les électrodes, le

phénomène d'ancrage des parois de domaine (pinning) ou de croissance de domaines gelés (imprint local) peuvent être envisagés (cf. section 1.2.2.1).



**Figure 4-7 :** manifestations électriques de la fatigue (cyclage à  $\pm 5$  V et 100 kHz) des condensateurs  $\text{IrO}_2/\text{PZT}/\text{Pt}$  : cycles d'hystérésis dynamiques (a) et courants de switching (b) avant et après cyclage ( $3 \times 10^9$  cycles).

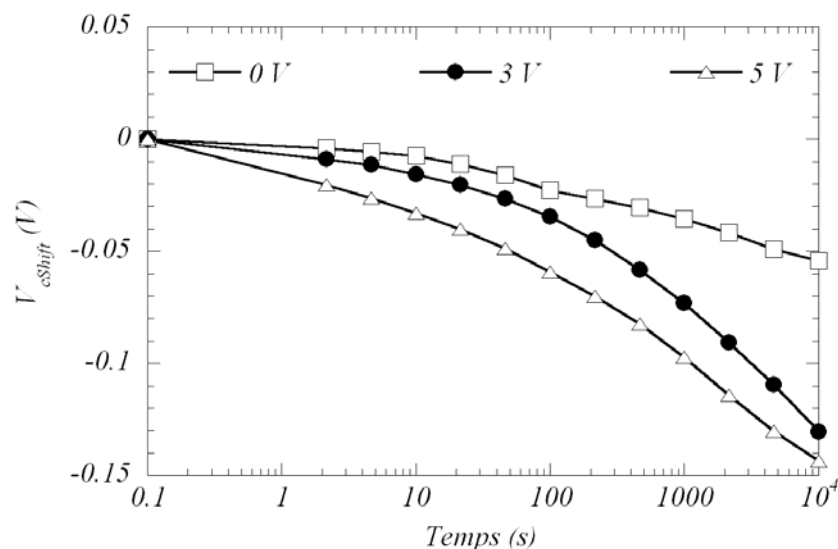
(ii) La Figure 4-8 présente l'évolution des courbes C-V mesurées avant cyclage et après  $2 \times 10^{10}$  cycles (à  $\pm 3$  V et 100 kHz) sur un condensateur  $\text{IrO}_2/\text{PZT}/\text{Pt}$ . Sur la Figure 4-8-a, la fatigue se manifeste par une diminution des maxima de la capacité et par un léger déplacement de ces maxima vers les tensions positives, ce dernier point étant totalement en accord avec les mesures dynamiques présentées sur la Figure 4-7. La Figure 4-8-b présente un grossissement de la caractéristique C-V à fort champ électrique. Cette figure met en évidence une augmentation de la capacité à fort champ électrique pouvant, comme cela a été discuté dans les chapitres précédents, être attribuée au phénomène d'ancrage des parois de domaines (Colla *et al.*, 1998 ; Bolten *et al.*, 2003).



**Figure 4-8 :** évolution des caractéristiques C-V des condensateurs  $\text{IrO}_2/\text{PZT}/\text{Pt}$  avec la fatigue (cyclage à  $\pm 3$  V et 100 kHz): courbes C-V complètes (a) et grossissement sur la capacité électrique à fort champ appliqué (b).

#### 4.2.4 Résistance à l'imprint

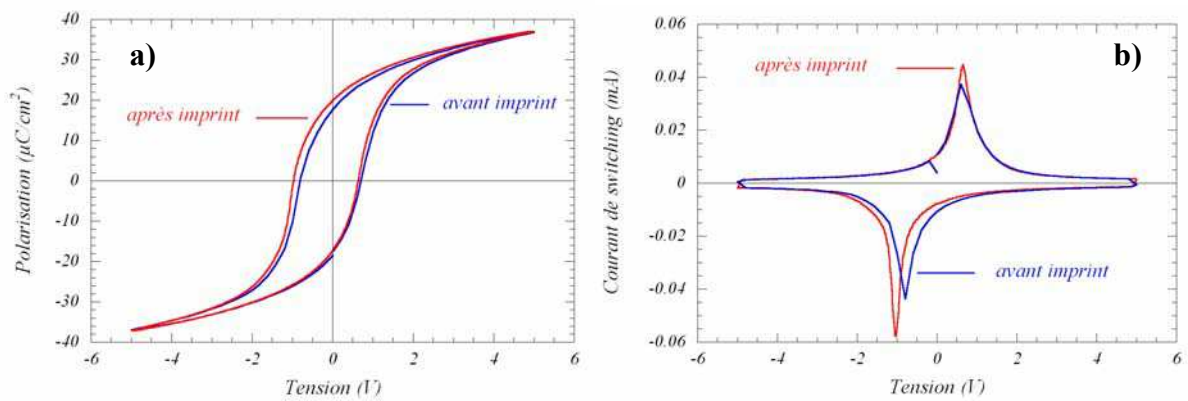
Des mesures de résistance à l'imprint ont aussi été effectuées, à température ambiante, sur les condensateurs  $\text{IrO}_2/\text{PZT}/\text{Pt}$ . La Figure 4-9 présente l'évolution du déplacement de la réponse électrique ( $V_{c\text{ shift}}$ ) sur l'axe des tensions en fonction du temps de mesure et de la tension continue appliquée. Dans ces tests, il est clair que plus la tension continue appliquée est importante plus la dégradation électrique associée au phénomène d'imprint est drastique. Il est cependant très difficile, sur la seule base de ces mesures, de discuter la fiabilité de mémoires à base de ce type de matériau PZT. A titre d'exemple, il est néanmoins possible d'extrapoler les résultats par ajustement de l'évolution du déplacement du cycle (après 1000 secondes), en considérant que la cinétique de ce déplacement suit une loi logarithmique. Un tel ajustement prévoit qu'à tension nulle, 30 ans sont nécessaires pour déplacer le cycle d'hystérésis de 10% de sa largeur initiale.



**Figure 4-9 :** évolution du déplacement ( $V_{c\text{ shift}}$ ) du cycle d'hystérésis mesuré sur des condensateurs  $\text{IrO}_2/\text{PZT}/\text{Pt}$  en fonction du temps et de la tension continue appliquée.

La Figure 4-10 présente l'évolution de la réponse électrique des condensateurs à base de PZT (cycles d'hystérésis (Figure 4-10-a) et courants de switching (Figure 4-10-b)) avant et après le test d'imprint à 5 V. Les cycles d'hystérésis dynamiques ont été mesurés à une tension de  $\pm 5$  V et une fréquence de 100 Hz. Ces deux figures montrent un déplacement de la réponse électrique vers les tensions négatives et caractérisent ainsi l'apparition, au cours de l'imprint, d'un état de polarisation préférentiel ( $P_{r+}$ ). De plus, sur la Figure 4-10-b, le déplacement des courants de switching est accompagné par une augmentation des maxima de courant et un rétrécissement de la distribution en courant. Ces observations sont en accord avec celles faites

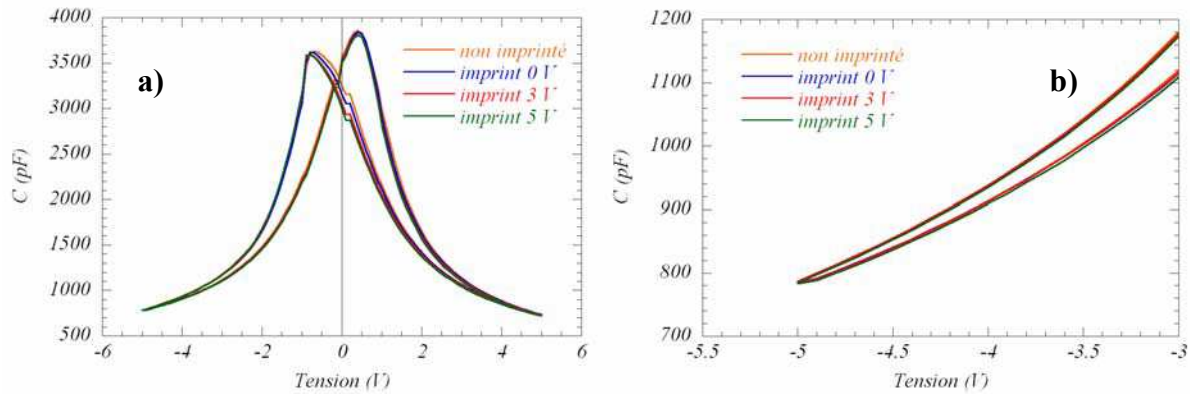
lors de l'expérience d'imprint (à  $-3\text{ V}$ ) sous faisceau de rayons X sur les condensateurs Pt/SBT/Pt (cf. paragraphe 2.1.4.2). En suivant un raisonnement identique à celui utilisé pour les condensateurs à base de SBT, il est possible d'interpréter les résultats de la Figure 4-10-b en terme d'arrangement en domaines ferroélectriques. En effet, comme cela a été mis en évidence dans la Figure 4-4, un condensateur  $\text{IrO}_2/\text{PZT}/\text{Pt}$  soumis à une tension supérieure à  $2\text{ V}$  est à saturation. D'après Wouters *et al.* (Wouters *et al.*, 1997), cet état à saturation correspond, pour les PZT présentant une texture  $[111]$ , à un arrangement quasi-monodomaine. Dans cette hypothèse, l'imprint ne peut être gouverné par le phénomène de piégeage de charges au niveau des parois de domaines ferroélectriques.



**Figure 4-10 :** manifestations électriques liées à l'imprint (tension continue de  $5\text{ V}$  appliquée pendant  $10^4\text{ s}$ ) des condensateurs  $\text{IrO}_2/\text{PZT}/\text{Pt}$  : cycles d'hystérésis dynamiques (a) et courants de switching (b) avant et après imprint.

Afin de confirmer cette dernière hypothèse, des caractéristiques C-V ont été mesurées après les tests d'imprint ( $10^4$  secondes sous tension continue). La Figure 4-11-a met en évidence le déplacement de la capacité en fonction de la tension continue appliquée et compare ces mesures à celle effectuée sur un condensateur vierge. La Figure 4-11-b montre un grossissement de la capacité à fort champ électrique appliqué. Comme on pouvait s'y attendre, aucune augmentation de cette capacité à fort champ électrique n'est manifeste. Cet argument renforce l'hypothèse selon laquelle la couche de PZT texturée dans la direction  $[111]$  présente, à saturation, peu de parois de domaines ferroélectriques et apparaît donc moins sensible au phénomène de piégeage de charge au niveau des parois de domaines.





**Figure 4-11 :** évolution de la caractéristique C-V des condensateurs IrO<sub>2</sub>/PZT/Pt avec l'imprint (après 10<sup>4</sup> secondes sous tension continue) : courbes C-V complètes (a) et grossissement sur la capacité à fort champ appliqué (b).

#### 4.2.5 Bilan des études sur condensateurs élémentaires IrO<sub>2</sub>/PZT/Pt

Avant d'étudier plus en détail les structures de test et les mémoires FeRAM commercialisées par Fujitsu, une analyse préliminaire des condensateurs élémentaires Pt/PZT/Pt a permis d'obtenir plusieurs informations importantes :

- (i) Sur le plan microstructural, les analyses par diffraction de rayons X ont permis de mettre en évidence la forte texture du film mince de PZT selon la direction [111].
- (ii) Les caractérisations électriques (cycles d'hystérésis et mesures C-V) ont permis de rendre compte de la qualité des condensateurs. En particulier, il a été montré, que le condensateur peut être utilisé comme élément de stockage dans les mémoires dès une tension de 2 V. De plus, en terme d'uniformité, la dispersion en polarisation et en champ coercitif sur l'ensemble d'un wafer de 150 mm de diamètre a été estimée à 4%.
- (iii) Concernant la fiabilité du matériau ferroélectrique en couche mince, les tests de fatigue effectués à différentes tensions ont permis de prévoir une diminution de polarisation rémanente de l'ordre de 20% après 10<sup>12</sup> cycles de renversement de polarisation à  $\pm 1$  V et 100 kHz. D'autre part, les premiers tests de résistance à l'imprint montrent une dégradation modérée de la réponse électrique des condensateurs à base de PZT.
- (iv) Des mesures C-V ont permis de distinguer les mécanismes physiques à l'origine de l'imprint et de la fatigue. Il a été proposé, en accord avec la littérature, que la fatigue des condensateurs IrO<sub>2</sub>/PZT/Pt est principalement

gouvernée par le piégeage de charges aux parois de domaines ferroélectriques (Dimos *et al.*, 1996). En revanche, ce phénomène peut être négligé en imprint sous tension continue, le matériau ferroélectrique (à saturation) pouvant être considéré dans un état monodomaine. Ainsi, l'imprint des condensateurs  $\text{IrO}_2/\text{PZT}/\text{Pt}$  semble plutôt gouverné par le piégeage de charges au niveau des interfaces entre le matériau ferroélectrique et les électrodes (Al-Shareef *et al.*, 1996a).

### 4.3 Condensateurs intégrés : comparaison entre un condensateur unique et un réseau de condensateurs

Après avoir analysé des condensateurs élémentaires, des condensateurs ferroélectriques intégrés dans l'architecture silicium submicronique ont été étudiés. Plus particulièrement, deux types de structures de test ont été comparés : l'un ne comportant qu'un condensateur unique de  $2500 \mu\text{m}^2$ , l'autre constitué d'un réseau de 1656 condensateurs de  $1,5 \mu\text{m}^2$  chacun (soit  $2484 \mu\text{m}^2$  au total). Comme dans la partie précédente, des caractérisations électriques standards par mesures dynamique, statique et C-V ont été effectuées pour estimer la qualité des structures de test. De plus, leur endurance et leur résistance à l'imprint ont été évaluées et une première étude de l'influence de la température sur le comportement électrique d'un condensateur unique intégré a été effectuée.

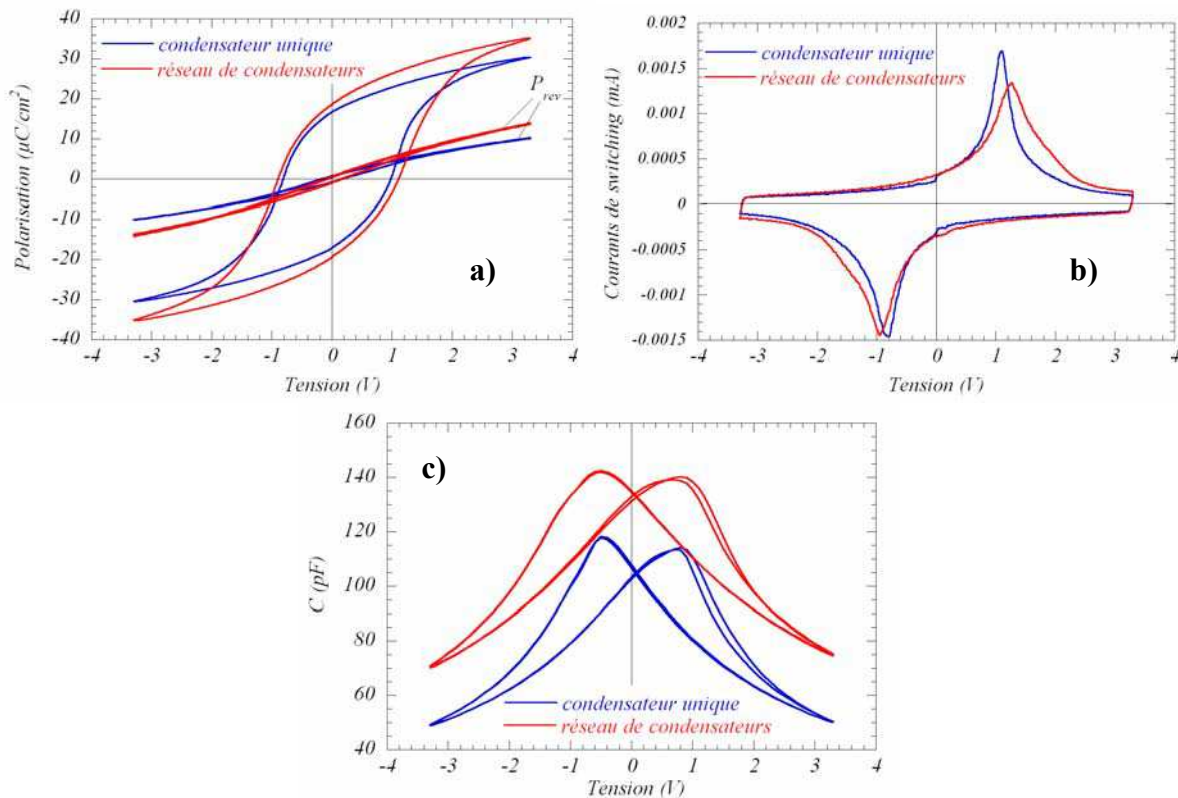
#### 4.3.1 Comportement électrique et uniformité sur le wafer

La Figure 4-12 compare les caractéristiques électriques des deux structures de test : la Figure 4-12-a présente les cycles d'hystérésis dynamiques mesurés à  $\pm 3,3 \text{ V}$  (tension d'utilisation du composant) et 100 Hz ainsi que les polarisation réversibles extraites des caractéristiques C-V présentées dans la Figure 4-12-c et mesurées de  $-3,3$  à  $+3,3 \text{ V}$  (par pas de  $0,1 \text{ V}$ ) avec une tension alternative de fréquence 10 kHz et d'amplitude 15 mV. La Figure 4-12-b présente les courants de switching correspondant aux cycles d'hystérésis dynamiques. Sur la base de ces résultats, plusieurs remarques peuvent être formulées :

- (i) La Figure 4-12-a montre que les polarisations rémanentes et à saturation ainsi que la polarisation réversible des réseaux de condensateurs sont plus importantes que celles d'un condensateur unique. Cette augmentation globale de polarisation est accompagnée d'une augmentation de  $|E_c|$  visible sur les trois figures.



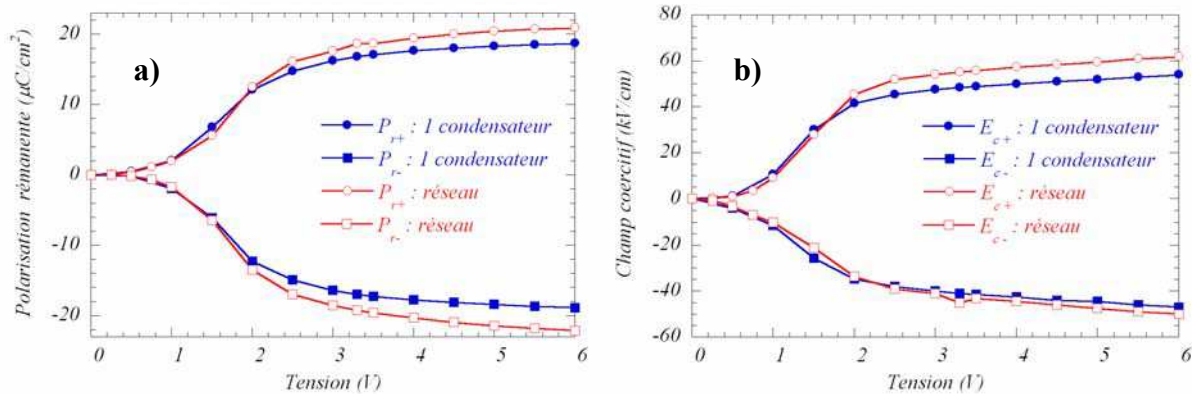
- (ii) De plus, la Figure 4-12-b met en évidence une distribution particulière des courants de switching des réseaux de condensateurs. En effet, celle-ci montre, sur le coté du pic maximum, un épaulement traduisant la formation d'un second pic de courant. Ce comportement particulier est aussi visible sur la caractéristique C-V. Ces arguments semblent être en faveur de l'existence de deux populations de domaines dans le matériau. D'après le travail de Bar-Chaim *et al.* (Bar-Chaim *et al.*, 1974), il semble possible d'attribuer les épaulements dans la caractéristique C-V à la présence, dans les PZT de symétrie quadratique, de domaines à  $180^\circ$  et  $90^\circ$ .
- (iii) Enfin, comme dans le cas des condensateurs élémentaires (paragraphe 4.2.2), la réponse électrique des structures de test est légèrement déplacée sur l'axe des tensions. Encore une fois, la dissymétrie dans la nature des électrodes peut être à l'origine de cet imprint initial.



**Figure 4-12 :** comparaison des réponses électriques d'un condensateur unique intégré ( $2500 \mu\text{m}^2$ ) et d'un réseau de condensateurs (surface totale :  $2484 \mu\text{m}^2$ ) : a) cycles d'hystérésis dynamiques et polarisations réversibles ; b) courants de switching ; c) caractéristiques C-V.

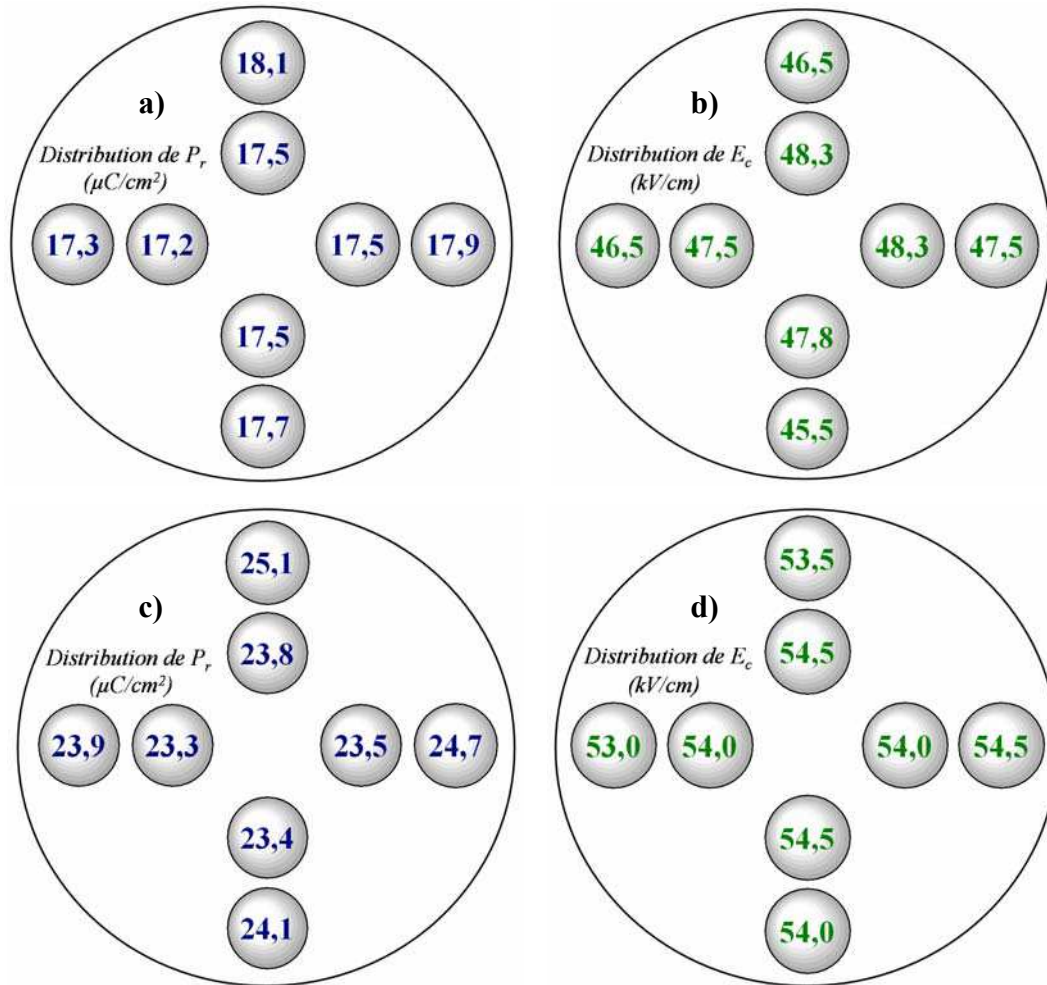
Les remarques précédentes mettent en avant des différences sensibles de comportement électrique entre les deux structures de test. Pour confirmer ces premiers résultats, la Figure

4-13 présente l'évolution, en fonction de la tension appliquée, des polarisations rémanentes (Figure 4-13-a) et champs coercitifs (Figure 4-13-b) associés aux deux structures de test. Ces valeurs sont extraites de cycles dynamiques mesurés à une fréquence de 100 Hz. En relation avec les résultats précédents, la valeur des polarisations rémanentes et des champs coercitifs est plus importante pour les réseaux de condensateurs. Néanmoins, les mesures montrent que ceci n'est vrai qu'à partir d'une tension appliquée de 2 V. Ceci laisse à penser, qu'en terme d'application mémoire, il est nécessaire de dépasser 2 V pour atteindre un état de polarisation stable permettant de distinguer les deux états de polarisation rémanente. Cette dernière remarque est en accord avec les résultats de l'étude des condensateurs élémentaires (cf. section 4.2.2) et avec la feuille de route de Fujitsu (Tableau 4-1). En effet, la technologie FeRAM 0,35  $\mu\text{m}$  fonctionnant à une tension de 3,3 V, ces mesures permettent d'en attester le bon fonctionnement.



**Figure 4-13 :** évolution, en fonction de la tension appliquée, de la réponse électrique (extraite du cycle hystérésis dynamique) des structures de test (condensateur unique et réseau de condensateurs) : a) évolution des polarisations rémanentes ; b) évolution des champs coercitifs.

Enfin, pour terminer la comparaison entre les deux structures de test, la Figure 4-14 présente la distribution, sur le wafer, des polarisations rémanentes moyennes ( $P_r = (|P_{r+}| + |P_{r-}|)/2$ ) et des champs coercitifs moyens ( $E_c = (|E_{c+}| + |E_{c-}|)/2$ ). Les résultats ont été extraits des cycles d'hystérésis dynamiques mesurés à une fréquence de 100 Hz et une amplitude de  $\pm 5$  V. Ces expériences mettent en évidence une dispersion de polarisation et de champ coercitifs inférieure à 10% sur l'ensemble de la plaquette et ce quelle que soit la structure de test étudiée. Ce résultat corrobore les mesures effectuées sur les condensateurs élémentaires (paragraphe 4.2.2) et met, une fois encore, en évidence la maîtrise des procédés de fabrication utilisés dans la technologie FeRAM 0,35  $\mu\text{m}$ .



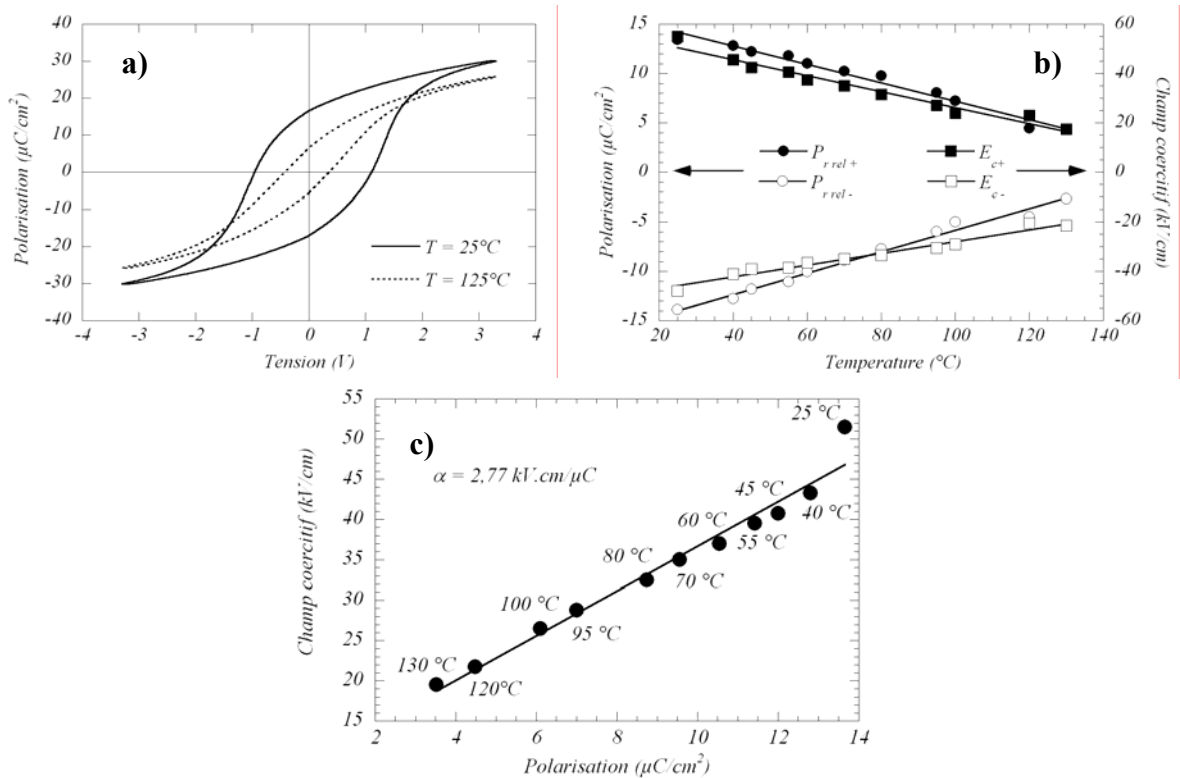
**Figure 4-14 :** distribution, sur le wafer, des polarisations rémanentes et des champs coercitifs des condensateurs uniques et des réseaux de condensateurs : a)  $P_r$  des condensateurs uniques ; b)  $E_c$  des condensateurs uniques ; c)  $P_r$  des réseaux de condensateurs ; d)  $E_c$  des réseaux de condensateurs. La taille des bulles est proportionnelle à la valeur du paramètre étudié.

L'ensemble des mesures effectuées sur les structures de test met en évidence une différence sensible du comportement électrique des réseaux de condensateurs et ceci à surface totale équivalente. Selon la littérature, une origine possible à cette différence concerne l'impact de l'étape de gravure sur les propriétés électrique du matériau ferroélectrique (Lee *et al.*, 1996 ; Lee, 1999). En effet, le rapport périmètre/surface étant 40 fois plus important dans les réseaux de condensateurs, une détérioration même localisée de la couche de PZT aura d'autant plus d'impact sur les propriétés électriques des réseaux.

Pour achever l'analyse électrique des structures de test associées à la technologie Fujitsu 0,35  $\mu\text{m}$ , une étude préliminaire de l'impact de la température sur les caractéristiques électriques des condensateurs uniques intégrés a été menée (Figure 4-15). La Figure 4-15-a compare les cycles d'hystérésis dynamiques ( $\pm 3,3$  V et 1 kHz) mesurés à 26 °C et 128 °C. La Figure 4-15-b présente l'évolution des polarisations rémanentes relaxées et des champs coercitifs en

fonction de la température. Enfin, la Figure 4-15-c montre l'évolution, en température, du champ coercitif moyen ( $E_c = (|E_{c+}| + |E_{c-}|)/2$ ) en fonction de la polarisation rémanente relaxée moyenne ( $P_{r\text{rel}} = (|P_{r\text{rel}+}| + |P_{r\text{rel}-}|)/2$ ). Il faut noter que l'ensemble de ces mesures a été effectué sur le même condensateur en augmentant progressivement la température. Ces expériences donnent lieu à plusieurs constatations :

- (i) Comme cela a souvent été évoqué dans la littérature, la température a un impact important sur les propriétés électriques des condensateurs à base de PZT (Warren *et al.*, 1996, Glazer & Mabud, 1978). En particulier, les figures 4-15-a et 4-15-b mettent en évidence une diminution drastique de polarisation avec la température. Dans la littérature, l'origine physique de cette diminution est attribuée (pour les matériaux PZT) à une diminution des déplacements cationiques avec la température (Warren *et al.*, 1996b, Glazer & Mabud, 1978 ; Muller *et al.*, 1999 ; Muller *et al.*, 2000).



**Figure 4-15 :** évolution des propriétés électriques des condensateurs  $\text{IrO}_2/\text{PZT}/\text{Pt}$  intégrés en fonction de la température : a) évolution du cycle d'hystérésis ; b) évolution des polarisations rémanentes relaxées positive et négative ; c) relation entre la polarisation rémanente relaxée moyenne ( $P_{r\text{rel}} = (|P_{r\text{rel}+}| + |P_{r\text{rel}-}|)/2$ ) et le champ coercitif moyen ( $E_c = (|E_{c+}| + |E_{c-}|)/2$ ).

- (ii) De plus, la Figure 4-15-b montre que les polarisations rémanentes relaxées et les champs coercitifs varient linéairement avec la température (en suivant des

cinétiques très proches). Ceci est corroboré par la relation de proportionnalité entre la polarisation rémanente relaxée moyenne et le champ coercitif moyen (Figure 4-15-c). Dès lors, le champ coercitif peut être défini comme  $E_c = \alpha P_{rel} + \beta$  où  $\alpha = 2,77$  kV.cm/ $\mu$ C. Une telle relation permet d'estimer grossièrement la gamme de température pour laquelle une mémoire FeRAM peut être utilisée (écriture et lecture fiable de la donnée inscrite).

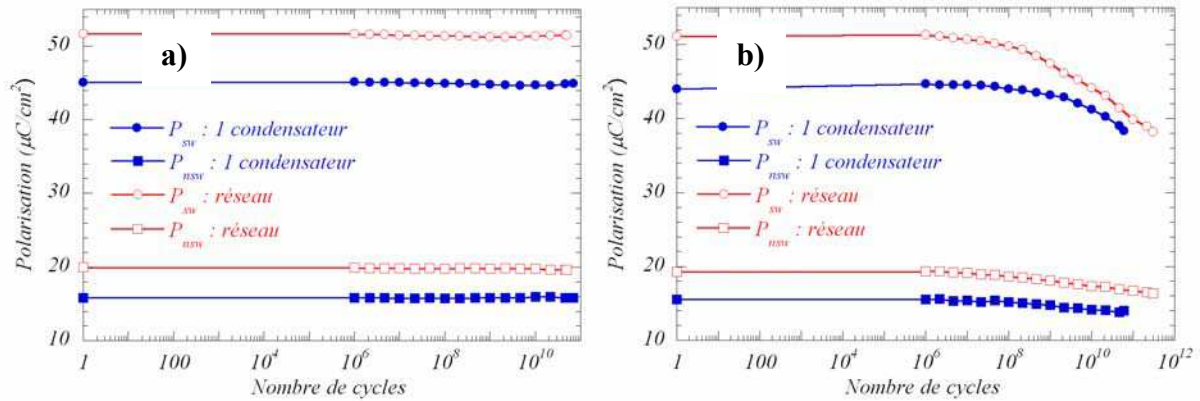
- (iii) Toutes ces variations ne semblent être accompagnées d'aucun changement de pente du cycle d'hystérésis à fort champ électrique appliqué (pas de variation significative de la constante diélectrique dans la gamme de température étudiée).

### 4.3.2 Résistance à la fatigue

La Figure 4-16 présente l'évolution des polarisations de switching ( $P_{sw}$ ) et de non switching ( $P_{nsw}$ ) des deux structures de test en fonction du nombre de cycles de renversement de polarisation. Ces tests ont été effectués à  $\pm 0,8$  V (tension légèrement inférieure au champ coercitif) (Figure 4-16-a) et à  $\pm 3,3$  V (tension d'utilisation de la mémoire) (Figure 4-16-b) à une fréquence de 1 MHz. La détermination des polarisations a été effectuée à partir de cycles d'hystérésis dynamiques mesurés à une fréquence de 100 Hz et une tension de  $\pm 3,3$  V. Ces mesures permettent de discuter différents points :

- (i) Comme dans le cas des condensateurs élémentaires (cf. Figure 4-6), il n'y a pas de régime de "wake-up" des domaines ferroélectriques. En effet, quelle que soit l'amplitude de la tension de cyclage, aucune augmentation de polarisation n'est visible lors des premiers cycles. Ceci atteste, une fois encore, de la maîtrise des procédés d'élaboration.
- (ii) Comme on pouvait s'y attendre, une tension de cyclage inférieure à la tension coercitive n'entraîne pas ou peu de dégradation des propriétés électriques des condensateurs IrO<sub>2</sub>/PZT/Pt (jusqu'à  $10^{11}$  cycles) et ce quelle que soit la taille du condensateur unité (Figure 4-16-a).
- (iii) En revanche, le cyclage à  $\pm 3,3$  V entraîne une diminution nette de la polarisation. De plus, la Figure 4-16-b montre que cette dégradation est plus importante sur les réseaux de condensateurs que sur les condensateurs uniques. Ainsi, après  $5 \times 10^{10}$  cycles, la dégradation de  $P_{sw}$  est de l'ordre de 10% pour les structures de test ne comportant qu'un seul condensateur et de

20% pour les réseaux de condensateurs. Comme dans le paragraphe 4.3.1, la gravure de la couche de PZT peut être à l'origine de ce phénomène.

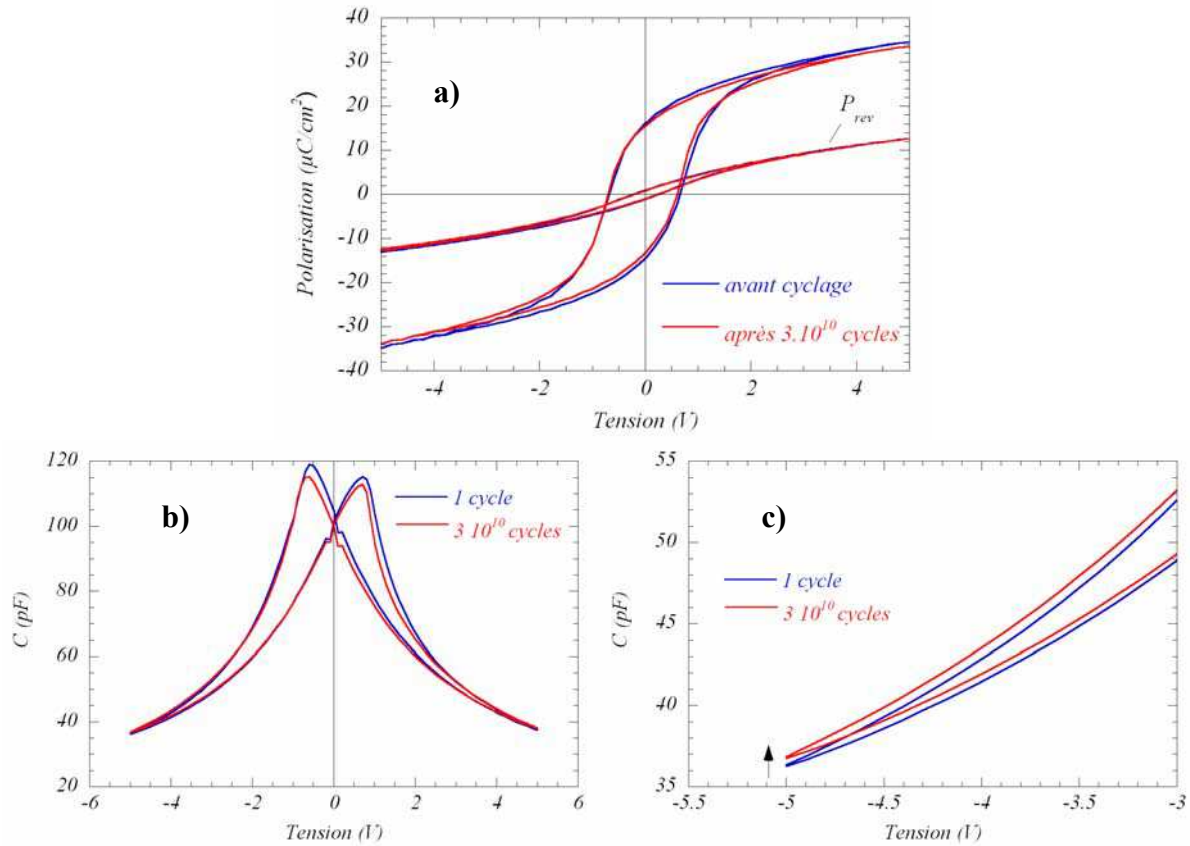


**Figure 4-16 :** comparaison des évolutions en fatigue des polarisations ( $P_{sw}$  et  $P_{nsw}$ ) des structures de test comportant un condensateur unique et un réseau de condensateurs : a) cyclage à  $\pm 0,8$  V et 1 MHz ; b) cyclage à  $\pm 3,3$  V et 1 MHz.

Pour compléter ces premières mesures, un test de fatigue à  $\pm 3$  V et 100 kHz a été effectué jusqu'à  $3 \times 10^{10}$  cycles, sur les structures de test ne comportant qu'un condensateur unique ( $2500 \mu\text{m}^2$ ). La Figure 4-17 compare les cycles d'hystérésis statiques (Figure 4-17-a) et les caractéristiques C-V (Figure 4-17-b et 4-17-c) avant et après cyclage. Les cycles d'hystérésis statiques ont été mesurés de - 5 V à + 5 V par paliers de 0,2 V (1 seconde de relaxation). Les mesures C-V ont été effectuées de - 5 V à + 5 V par paliers de 0,1 V (1 seconde de relaxation) à l'aide d'une tension alternative de  $\pm 5$  mV et 100 kHz. Ces mesures permettent de confirmer les manifestations de fatigue identifiées précédemment sur les condensateurs élémentaires non intégrés :

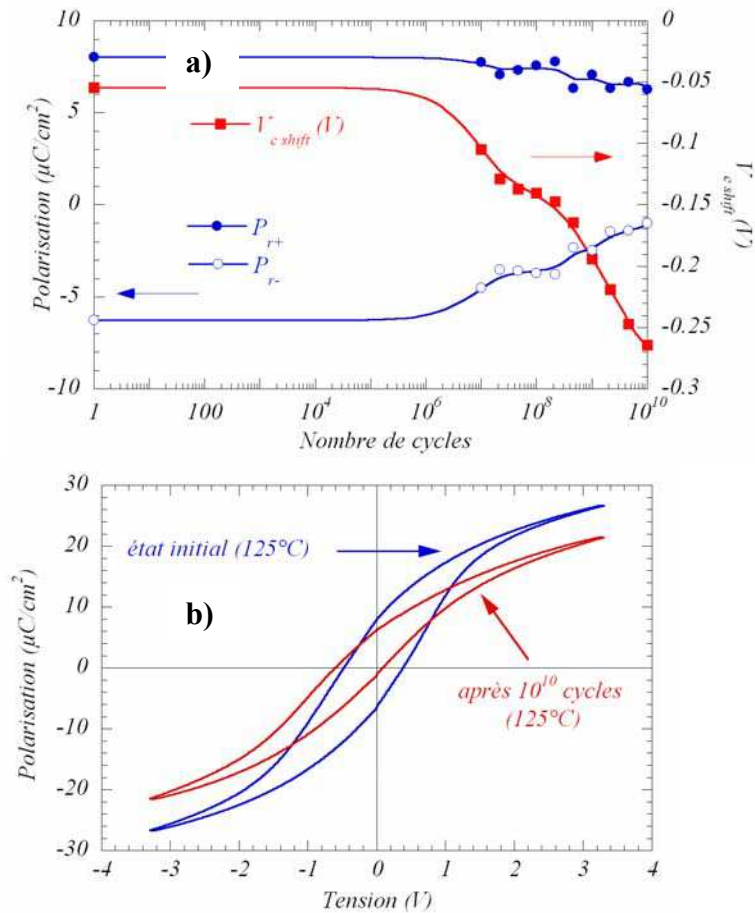
- (i) Les figures 4-17-a et 4-17-b montrent que la perte de polarisation associée à la fatigue s'accompagne d'un léger déplacement du cycle d'hystérésis le long de l'axe des tensions (0,04 V après  $3 \times 10^{10}$  cycles).
- (ii) L'extraction, à partir des courbes C-V, de la polarisation réversible montre que celle-ci n'est pas affectée par le cyclage.
- (iii) Enfin, la Figure 4-17-c montre une légère augmentation de la capacité à fort champ électrique après  $3 \times 10^{10}$  cycles de renversement de polarisation. Ce résultat corrobore les mesures effectuées sur les condensateurs élémentaires (paragraphe 4.2.3) et indique, une fois encore, que le phénomène d'ancrage des parois de domaines ferroélectriques est prépondérant dans la fatigue des condensateurs  $\text{IrO}_2/\text{PZT}/\text{Pt}$ .





**Figure 4-17 :** influence du cyclage sur les propriétés électriques des structures de test ne comportant qu'un unique condensateur ( $2500 \mu\text{m}^2$ ) : a) hystérésis dynamique et polarisation réversible ; b) caractéristique C-V et c) zoom sur la réponse C-V à fort champ électrique.

Enfin, l'évolution des propriétés électriques en réponse au cyclage ( $\pm 3,3 \text{ V}$ ,  $10 \text{ MHz}$ ) des structures de test ne comportant qu'un condensateur a aussi été étudiée à une température de  $125^\circ\text{C}$ . Les résultats, présentés sur la Figure 4-18, montrent une influence importante de la température sur l'endurance des condensateurs  $\text{IrO}_2/\text{PZT}/\text{Pt}$ . La Figure 4-18-a présente les évolutions de  $P_{r+}$ ,  $P_{r-}$  et  $V_{\text{cshift}}$  en fonction du nombre de cycles de renversement de polarisation. Cette expérience montre une accélération de la cinétique de dégradation des propriétés de switching avec la température. En effet, à  $125^\circ\text{C}$ , seulement  $10^7$  cycles de renversement de polarisation sont nécessaires pour diminuer  $P_r = (|P_{r+}| + |P_{r-}|)/2$  de 10 %. Cette dégradation se manifeste aussi par un déplacement du cycle d'hystérésis sur l'axe des tensions (phénomène d'imprint). D'autre part, la Figure 4-18-b compare les cycles d'hystérésis (mesurés à  $125^\circ\text{C}$ ) avant et après fatigue à  $125^\circ\text{C}$ . On constate que la diminution de polarisation et le déplacement du cycle ne s'accompagnent pas de changement de pente du cycle d'hystérésis à fort champ électrique. Ce dernier point est totalement en accord avec les mesures en température effectuées dans le paragraphe précédent (4.3.1).

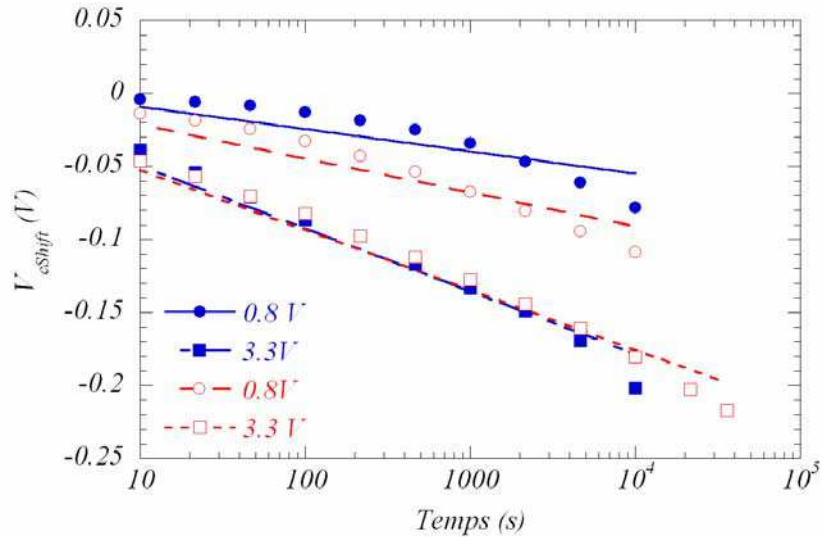


**Figure 4-18 :** endurance, à 125°C, des structures de test comportant un condensateur unique : a) évolutions de  $P_{r+}$ ,  $P_{r-}$  et  $V_{c\text{ shift}}$  en fonction du nombre de cycles ; b) comparaison des cycles d'hystérésis avant et après fatigue (cycles mesurés à 125°C).

### 4.3.3 Résistance à l'imprint

Pour terminer l'analyse de la fiabilité des structures de test, des tests d'imprint ont été réalisés. La Figure 4-19 présente le déplacement ( $V_{c\text{ shift}}$ ) du cycle d'hystérésis dynamique (mesuré à  $\pm 3,3$  V et 100 Hz) en réponse à des tensions continues de 0,8 V et 3,3 V. La Figure 4-19 met encore une fois en évidence l'impact de la tension sur le déplacement du cycle d'hystérésis. Le point le plus intéressant à relever est que la cinétique de dégradation des propriétés électriques associée à l'imprint ne semble pas être dépendante l'architecture des structures de test. En effet, pour une tension continue de 3,3 V, les deux structures de test semblent suivre le même processus de dégradation. Ainsi, à température ambiante, la dégradation de polarisation après  $5 \times 10^4$  s est de l'ordre de 15%.





**Figure 4-19 :** évolution du déplacement ( $V_{c\ shift}$ ) du cycle d'hystérésis des structures de test comportant un unique condensateur (en bleu) ou un réseau de condensateurs (en rouge) en fonction du temps et de la tension continue appliquée.

#### 4.3.4 Bilan sur l'analyse des structures de test et comparaison avec la technologie d'un autre fabricant

Le bilan des études sur les structures de test comportant soit un condensateur unique soit un réseau de condensateurs peut être discuté en plusieurs points :

- (i) Dans un premier temps, la comparaison quasi-systématique des deux structures de test a permis de mettre en évidence certaines différences de comportement électrique. Ainsi, la polarisation rémanente et le champ coercitif sont systématiquement plus importants dans le cas des réseaux. Ces différences de comportement se manifestent aussi en réponse au cyclage électrique (fatigue), la cinétique de dégradation étant plus rapide dans les réseaux de condensateur. L'origine proposée pour expliquer le comportement original des réseaux concerne l'impact de la gravure. En effet, celle-ci peut provoquer localement une modification de la composition chimique et/ou des contraintes internes dans le matériau et ainsi modifier son comportement électrique. Il faut toutefois noter que ces différences de comportement semblent être nettement moins significatives en réponse à une tension continue, les cinétiques d'imprint des condensateurs uniques et des réseaux étant très similaires.
- (ii) Les différences de comportement électrique n'affectent en rien l'uniformité électrique sur l'ensemble du wafer. En effet, la dispersion en polarisation et

en champ coercitif reste inférieure à 10% quelle que soit la structure étudiée. Ceci corrobore les mesures effectuées sur les wafers ne comportant que des condensateurs élémentaires (cf. partie 4.2.2).

- (iii) L'impact de la température sur les propriétés électriques des condensateurs intégrés a été mis en évidence. En effet, il a été montré que les polarisations rémanentes et champs coercitifs varient linéairement avec la température. Cette caractéristique a permis d'établir, en fonction de la température, une corrélation entre le champ coercitif et la polarisation rémanente. D'autre part, la température apparaît comme un facteur accélérateur du phénomène de fatigue.
- (iv) Enfin, l'étude de la fatigue par la méthode C-V a montré les mêmes tendances que celles identifiées sur les condensateurs élémentaires. Ainsi, le phénomène d'ancrage des parois de domaines a pu être identifié comme une origine probable de la diminution de polarisation des condensateurs  $\text{IrO}_2/\text{PZT}/\text{Pt}$ .

Pour terminer la qualification de la technologie Fujitsu 0,35  $\mu\text{m}$ , les caractéristiques électriques des structures de test comportant des réseaux de condensateurs ont été comparées à celles d'une technologie concurrente (appelée B). Pour des raisons de confidentialité, il n'est pas possible de divulguer toutes les caractéristiques mesurées mais le Tableau 4-3 présente quelques résultats succincts permettant une première comparaison entre les deux technologies :

- (i) Si l'on considère les réseaux de condensateurs dans leur état initial, la réponse électrique des structures de test de Fujitsu est globalement meilleure que celle de son concurrent. La polarisation rémanente est nettement supérieure et le champ coercitif mieux défini. En effet, les premiers tests sur l'influence de la tension sur la caractéristique  $P(E)$  du produit B, ne permettent pas de définir précisément un champ coercitif.
- (ii) La comparaison des caractéristiques électriques après fatigue est beaucoup plus délicate. En effet, dans le cas de la technologie développée par Fujitsu (cf. paragraphe 4.3.2), la diminution de polarisation après  $10^{10}$  cycles de renversement de polarisation (à  $\pm 3,3$  V) est de 13,8% et ne s'accompagne que d'une très légère évolution du champ coercitif. En terme d'application mémoire, ce comportement en fatigue peut être qualifié de "classique". En

revanche, le comportement électrique du produit B en réponse au cyclage est beaucoup plus surprenant. En effet, on assiste, après  $10^{10}$  cycles de renversement de polarisation (à  $\pm 3,3 \text{ V}$ ), à une augmentation de polarisation de l'ordre de 42% (par rapport à l'état initial) accompagnée d'une augmentation du champ coercitif de l'ordre de 20%. Il semble donc que dans ce cas précis le cyclage produise un effet bénéfique, une sorte de "rajeunissement". Des études par microscopie électronique à transmission ont permis de fournir une première interprétation possible à ce phénomène. En effet, pour le produit B la rugosité d'interface importante entre le matériau ferroélectrique et l'électrode supérieure laisse à penser que cette augmentation initiale de polarisation puisse être attribuée au phénomène de "wake-up" des domaines ferroélectriques. Une autre interprétation possible est que, pour le produit B, la réponse électrique mesurée initialement corresponde à une réponse dégradée par l'effet du temps. Ceci implique que les réseaux de condensateurs du produit B vieillissent plus rapidement que les produits Fujitsu.

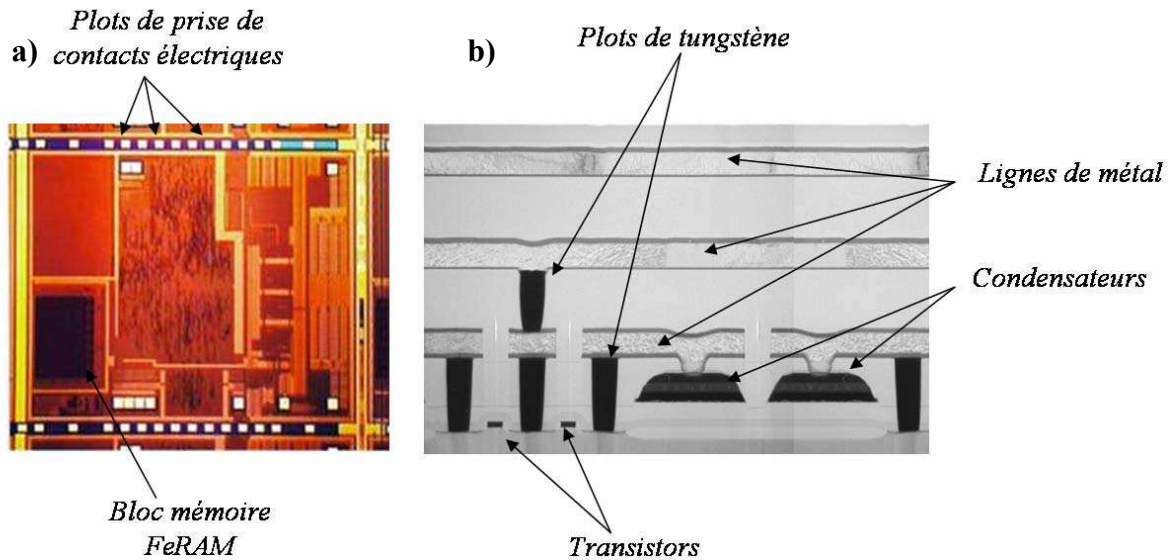
		Produit Fujitsu	Produit B
Caractéristiques réseaux		$1 \mu\text{m} \times 1,5 \mu\text{m} \times 1656$ condensateurs	6000 condensateurs carrés
Etat initial	$P_r$ à 3 V	$18,08 \mu\text{C}/\text{cm}^2$	$10,87 \mu\text{C}/\text{cm}^2$
	$V_c$ à 3 V	0,95 V	0,845 V
Après $10^{10}$ cycles à $\pm 3,3 \text{ V}$ et 1 MHz	$P_r$ à 3,3 V	$15,6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$	$15,43 \mu\text{C}/\text{cm}^2$
	$V_c$ à 3,3 V	0,93 V	1,01 V

**Tableau 4-3 :** comparaison, avant et après fatigue, des caractéristiques électriques des réseaux de condensateurs des technologies Fujitsu 0,35  $\mu\text{m}$  et B.

#### 4.4 Etude microstructurale de composants

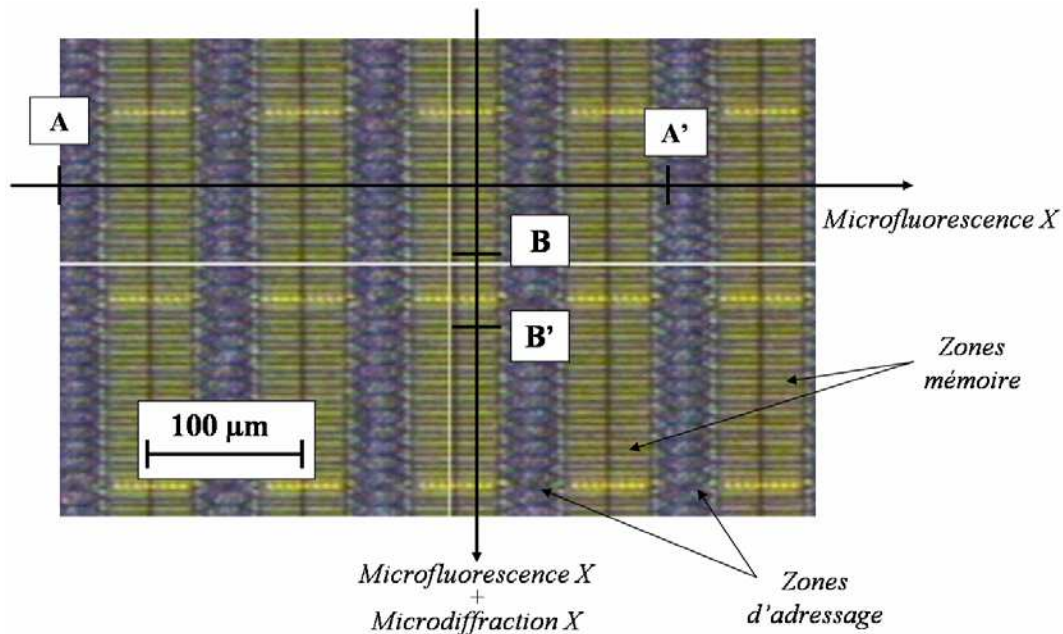
Après avoir caractérisé le comportement électrique de condensateurs élémentaires et de structures de test, une étude microstructurale a été menée sur un composant FeRAM de Fujitsu. La Figure 4-20 présente deux micrographies de la technologie étudiée (cf. paragraphe 4.1). La première (Figure 4-20-a), obtenue par microscopie optique, représente une puce sur laquelle on peut distinguer, le bloc mémoire FeRAM (d'une capacité de 1,5 kOctets) et les plots permettant la prise de contacts électriques. La Figure 4-20-b représente une section transverse, obtenue par microscopie électronique à transmission, d'un point mémoire (source

Fujitsu). Sur cette cross section, on distingue les condensateurs ferroélectriques et les transistors associés à cette technologie 2T/2C, les trois niveaux de métal et les plots de tungstène assurant le contact électrique entre ces niveaux. De plus, la Figure 4-20-b montre que le plot de tungstène assurant le contact électrique entre le transistor et le condensateur est placé sur le côté du condensateur et non pas en dessous de celui-ci. Il s'agit donc d'une architecture dite planaire (par opposition à la structure empilée).



**Figure 4-20 :** composant FeRAM Fujitsu : a) photographie d'une puce (obtenue par microscopie optique) ; b) section transverse d'un point mémoire obtenue par microscopie électronique à transmission (source Fujitsu).

Les blocs mémoires présentés sur la Figure 4-20 ont été étudiés sur la ligne ID18F à l'ESRF à la fois par microfluorescence X et par microdiffraction X. La méthodologie employée pour ces expériences était identique à celle utilisée pour l'analyse des réseaux de condensateurs Pt/SBT/Pt à 2 et 3 dimensions (cf. paragraphe 3.2.1). La taille du faisceau de rayons X incident (d'énergie 28 keV) était de 1,8  $\mu\text{m}$  de large pour environ 20  $\mu\text{m}$  de long. La Figure 4-21 illustre les différentes directions d'analyse au sein des blocs mémoires FeRAM. L'image obtenue par microscopie optique représente un agrandissement d'une partie du bloc mémoire sur laquelle on distingue clairement les zones mémoires (en jaune) ainsi que les zones d'adressage (en noir). Pour caractériser ces différentes zones, des mesures de microfluorescence X ont été effectuées horizontalement (coupe A-A') et verticalement (coupe B-B') dans le bloc mémoire. Par ailleurs, des mesures de microdiffraction de rayons X ont été également effectuées le long de la coupe B-B'.



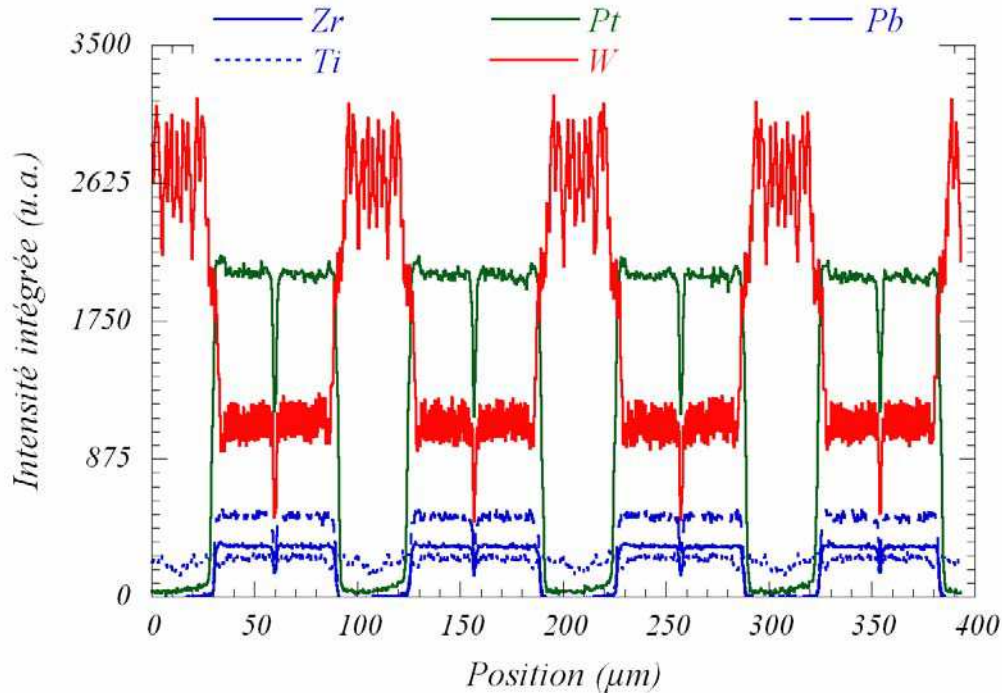
**Figure 4-21** : méthodologie d'étude d'un bloc mémoire sur la ligne microfaisceau ID18F à l'ESRF.

#### 4.4.1 Etude par microfluorescence X de la coupe A-A'

La Figure 4-22 présente les profils de concentration des éléments Pb, Zr, Ti, W et Pt, obtenus par microfluorescence X le long de la coupe A-A'. Ces expériences ont été menées sur une distance de 400  $\mu\text{m}$  avec un pas de 0,5  $\mu\text{m}$ , le temps d'acquisition des spectres de fluorescence étant de 10 secondes par pas.

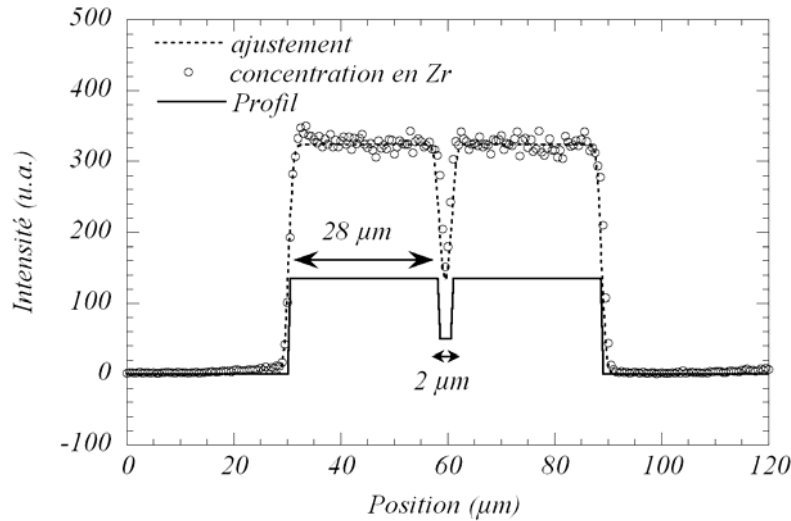
- (i) Sur cette figure, l'alternance entre les zones mémoires (contenant Pb, Zr et Ti) et les zones d'adressage (contenant principalement du tungstène) est très claire. De plus, les zones mémoires semblent être scindées en deux parties identiques d'environ 30  $\mu\text{m}$  de large. La séparation entre ces deux portions est caractérisée par une diminution brutale des éléments constitutifs de l'empilement au centre de la barrette mémoire. Cette séparation est aussi visible sur la Figure 4-21 et matérialisée par un trait vertical plus sombre.
- (ii) Outre la présence des éléments Pb, Zr et Ti, les zones mémoires présentent aussi une importante proportion de platine (constituant l'électrode inférieure des condensateurs  $\text{IrO}_2/\text{PZT}/\text{Pt}$ ) et une proportion moyenne de tungstène (plots assurant le contact électrique).
- (iii) Enfin, il semble que les zones d'adressage présentent aussi une proportion importante de titane. Celle-ci peut être attribuée à l'utilisation de TiN en tant que couche d'adhésion pour les plugs de tungstène. La présence de titane

n'étant donc pas toujours associée à celle de plomb et de zirconium, il ne peut être pris comme identifiant de la présence de PZT.



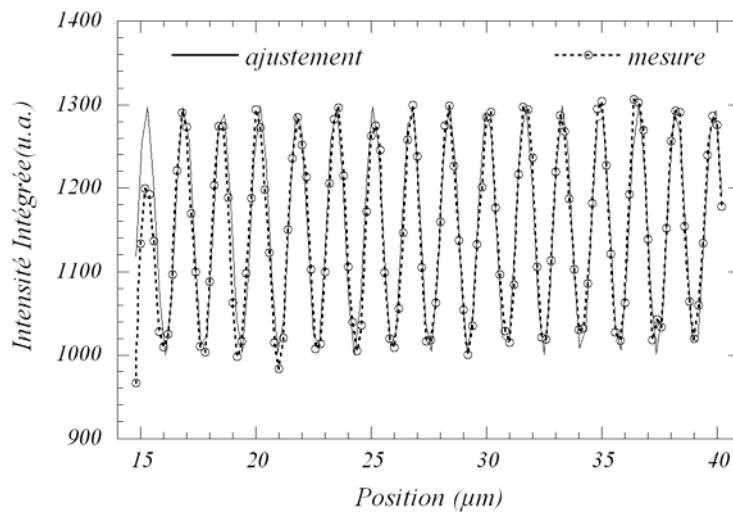
**Figure 4-22** : profils de concentration obtenus par microfluorescence X le long de la coupe A-A'. Le pas utilisé pour ces expériences était de 0,5  $\mu\text{m}$ .

Sur la base de ces résultats, des modélisations ont été développées pour caractériser l'architecture utilisée dans cette technologie. Comme dans le cas des réseaux de condensateurs à base de SBT (section 3.2), la modélisation est obtenue par convolution du faisceau de rayons X (supposé gaussien avec une largeur à mi-hauteur de 1,8  $\mu\text{m}$ ) avec un motif caractéristique de l'architecture. Par cette méthode l'évolution de la composition en zirconium au sein des blocs mémoires (selon la coupe A-A') a pu être modélisée (Figure 4-23). Il ressort de ces modélisations que le motif de base constituant les blocs FeRAM est une fonction périodique en "créneaux doubles" dont les dimensions sont présentées sur la Figure 4-23. Il faut aussi noter que la périodicité (de l'ordre de 100  $\mu\text{m}$ ) mise en évidence par la modélisation n'est pas relative à celle des condensateurs unitaires de surface de 1,5  $\mu\text{m}^2$ . La périodicité sur les condensateurs individuels est probablement à l'origine des oscillations bruitées de la concentration en Zr au sommet des créneaux. Enfin, la modélisation montre que la gravure de 2  $\mu\text{m}$  au centre des créneaux n'est probablement pas complète.



**Figure 4-23 :** modélisation du profil de concentration en zirconium au sein du bloc mémoire FeRAM.

A première vue, il est difficile, sur la base de ces résultats expérimentaux, de distinguer une quelconque périodicité relative aux condensateurs individuels dans la zone mémoire. Néanmoins, la Figure 4-22 montre de grandes variations de la concentration en tungstène au sein de la zone mémoire. Celles-ci ont été étudiées en réduisant le pas d'acquisition à 0,2  $\mu\text{m}$  afin d'obtenir une meilleure résolution. La Figure 4-24 présente les résultats de cette étude et montre, au sein des blocs mémoires, des oscillations régulières de la concentration de tungstène ajustées à l'aide d'une fonction cosinus de période 1,6  $\mu\text{m}$  (Figure 4-24). Cette périodicité, même si elle n'est pas directement relative à celle des réseaux de condensateurs permet tout de même d'estimer l'ordre de grandeur des distances entre les points mémoires selon la coupe A-A'.



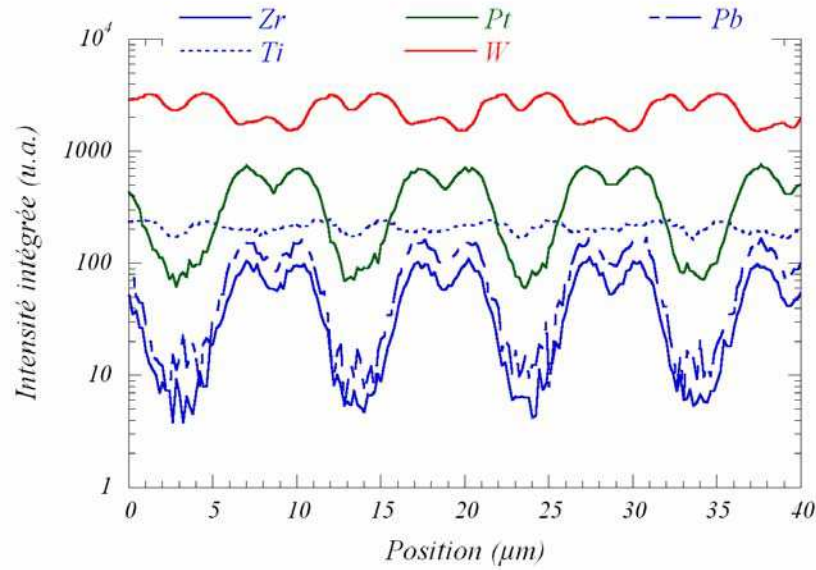
**Figure 4-24 :** profil de concentration en tungstène, obtenu par microfluorescence X, au sein d'une zone mémoire et ajustement à l'aide d'une fonction cosinus. Le pas utilisé pour ces expériences était de 0,2  $\mu\text{m}$ .

#### 4.4.2 Etude couplée par microfluorescence X et microdiffraction X de la coupe B-B'

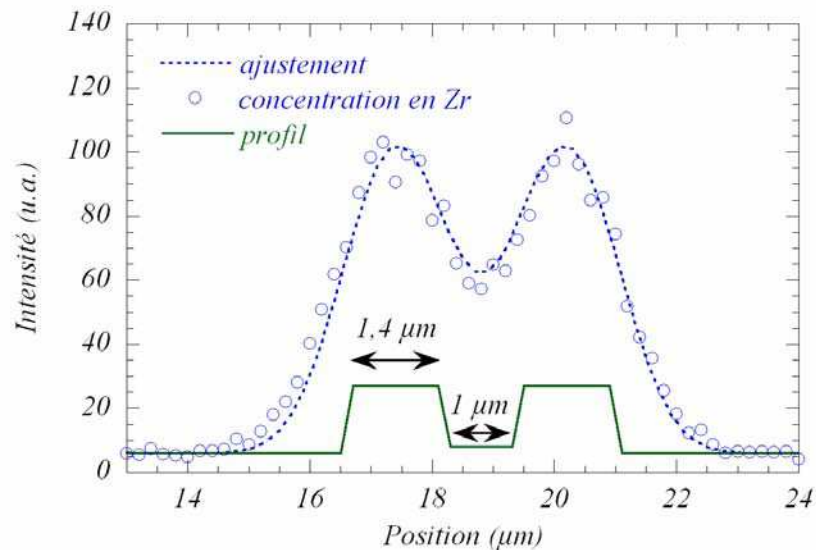
La Figure 4-25 présente les profils de concentration des éléments Pb, Zr, Ti, W et Pt, obtenus par microfluorescence X selon la coupe B-B'. Ces expériences ont été menées sur une distance de 40  $\mu\text{m}$  par pas de 0,2  $\mu\text{m}$  avec un temps d'acquisition de 10 secondes par pas. Plusieurs résultats peuvent être extraits de ces expériences :

- (i) Comme dans l'étude de la coupe A-A' (Figure 4-22), les variations en Pb, Zr et Pt sont corrélées ce qui atteste, encore une fois, que le PZT est déposé sur Pt. Par ailleurs, ces variations régulières sont modulées sous la forme d'une succession de deux "bosses" et d'un "creux". La modélisation (par la méthode de convolution) de ces variations (Figure 4-26) a permis de proposer un profil avec une marche d'environ 1,4  $\mu\text{m}$  de large. Il est donc possible d'attribuer, sans aucune ambiguïté, chacune de ces oscillations à la présence d'un condensateur individuel et ainsi de retrouver la structure 2T/2C des points mémoires (Figure 4-20-b). Dans cette géométrie, deux condensateurs successifs sont distants d'environ 1  $\mu\text{m}$ .
- (ii) La concentration en tungstène évolue de manière différente de celles des éléments Pb, Zr et Pt. Elle est plus importante en dehors des zones où se trouvent les condensateurs à base de PZT. Ce résultat est en accord avec la Figure 4-20-b qui montre que les plots de tungstène sont intercalés entre les blocs de 2 condensateurs.
- (iii) Enfin, ces résultats montrent de légères variations de composition en titane. D'une part, la concentration de titane suit les variations des éléments Pb et Zr dans les zones comportant des condensateurs. Ceci n'est pas surprenant puisque le titane est à la fois présent dans PZT mais aussi dans l'empilement constituant l'électrode inférieure (barrière de diffusion) (cf. partie 4.2.1). D'autre part, en dehors des zones comportant des condensateurs, la concentration de Ti semble être associée à celle en W. Ce résultat, totalement en accord avec la partie précédente, laisse à penser que le titane est également utilisé dans les lignes de connexion (sous forme de TiN par exemple).



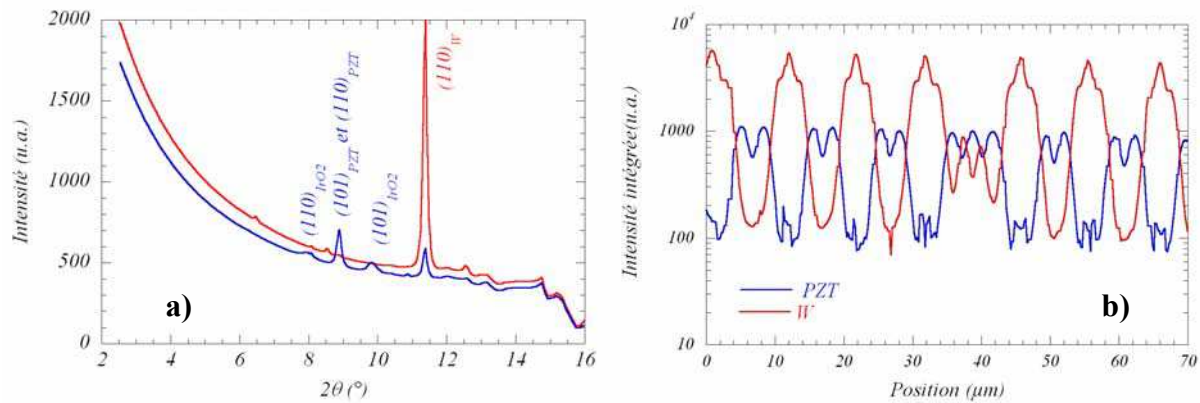


**Figure 4-25 :** profils de concentrations obtenus par microfluorescence X selon la coupe B-B'. Le pas utilisé pour ces expériences était de 0,2  $\mu\text{m}$ .



**Figure 4-26 :** profil (en vert) représentant l'architecture du point mémoire déduit de la modélisation des variations de concentration en zirconium (selon la coupe B-B').

Parallèlement à la microfluorescence X, des diagrammes de microdiffraction de rayons X ont été enregistrés avec un pas de 0,2  $\mu\text{m}$  sur une distance de 70  $\mu\text{m}$  le long de la coupe B-B' (Figure 4-21). Le protocole d'acquisition et de traitement des données est identique à celui présenté dans la section 3.3.1. La Figure 4-27-a présente deux diagrammes de microdiffraction obtenus pour deux positions distinctes du microfaisceau de rayons X. Ces deux diagrammes présentent les raies de diffraction caractéristiques du PZT et du tungstène. A partir de l'intégration des profils de diffraction, l'évolution des contributions du PZT et du tungstène ont été extraites le long de la coupe B-B' (Figure 4-27-b).

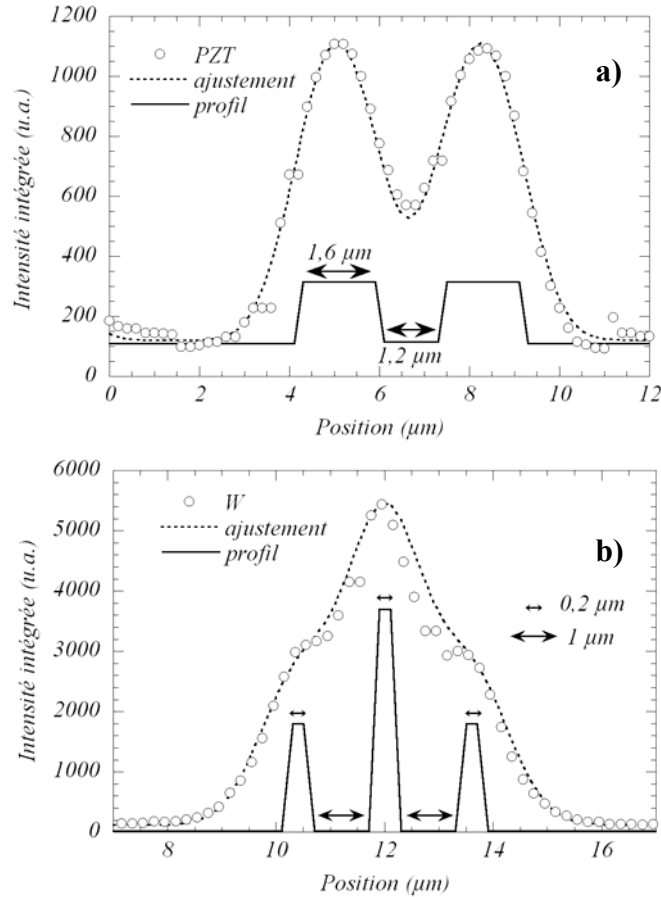


**Figure 4-27 :** résultats de microdiffraction de rayons X obtenus sur la ligne ID18F : a) diagrammes de diffraction correspondant à deux positions distinctes du microfaisceau sur la coupe B-B' (Figure 4-21) ; b) évolution des intensités intégrées (en échelle logarithmique) des réflexions (101)/(110) du PZT et (110) du tungstène selon la coupe B-B'.

Les résultats de microdiffraction présentés sur la Figure 4-27-b peuvent être discutés en plusieurs points :

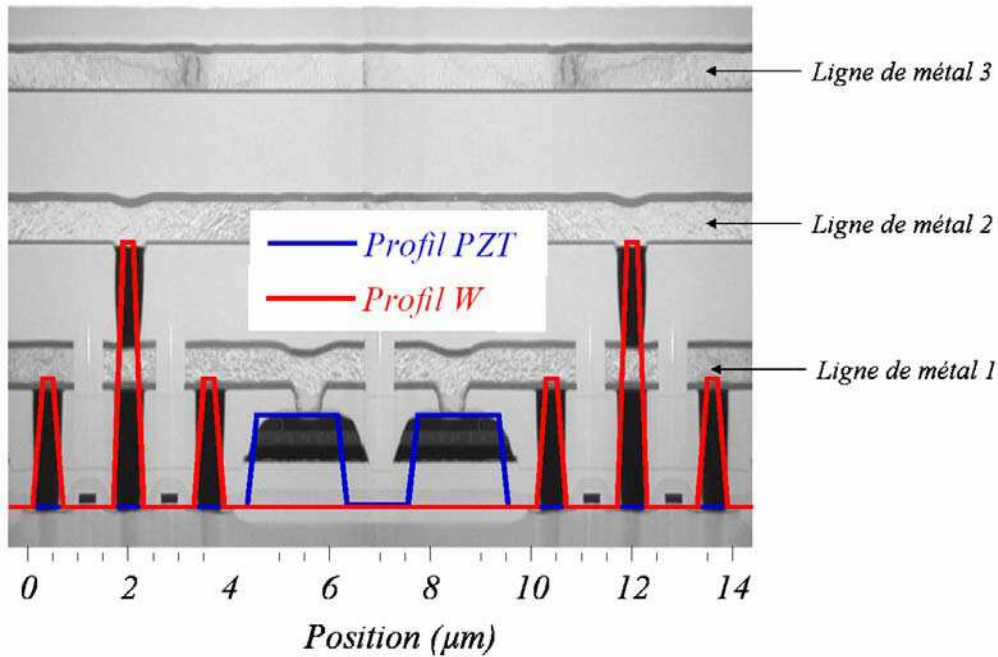
- (i) La périodicité sur le tungstène et le PZT est rompue entre 32 et 45  $\mu\text{m}$ . Ce changement a lieu au cœur de la zone mémoire et peut être associé à une “transition” entre deux parties de la mémoire. Celle-ci est clairement visible sur la micrographie optique (Figure 4-21) et matérialisée par une bande épaisse de couleur jaune au centre de la coupe B-B'.
- (ii) De part et d'autre de cette zone de transition l'évolution microstructurale du PZT est périodique. De plus, cette périodicité est conforme aux résultats obtenus par microfluorescence X (Figure 4-26). En effet, la modélisation des intensités intégrées (Figure 4-28-a) a conduit à proposer un profil, décrivant l'architecture du point mémoire, très semblable à celui déterminé par microfluorescence X.
- (iii) En revanche, la périodicité sur le tungstène obtenue par microdiffraction n'est pas en accord avec celle obtenue par microfluorescence. Ce résultat, surprenant de prime abord, met en évidence l'intérêt de coupler les expériences de microdiffraction et de microfluorescence. En effet, les expériences de microfluorescence X prennent en compte le tungstène présent à la fois sous sa forme pure ou dans des alliages (WSi ou WTi par exemple). En revanche, les résultats de microdiffraction présentés sur la Figure 4-27 sont associés uniquement au tungstène pur (cristallisé) tel qu'il est employé dans les “plugs” assurant le contact électrique. Il est donc possible, à partir des expériences de microdiffraction X d'isoler et de modéliser la

contribution des “plugs” de tungstène (Figure 4-28-b). Le profil ainsi obtenu est une succession de 3 créneaux (de 0,2  $\mu\text{m}$ ) espacés de 1  $\mu\text{m}$  et dont le créneau central possède une hauteur double des deux autres.



**Figure 4-28 :** ajustement des résultats de microdiffraction X à partir de la convolution d’une gaussienne (représentant le faisceau de rayons X) et d’un profil modélisant l’architecture du point mémoire : a) évolution sur le PZT ; b) évolution sur le tungstène.

Pour conclure l’étude microstructurale des puces Fujitsu, la Figure 4-29 compare la section transverse d’un point mémoire (obtenue par microscopie électronique à transmission) aux profils de PZT et W déterminés par ajustement des résultats de microdiffraction X. Cette Figure permet de valider l’approche utilisée pour traiter et interpréter les résultats de microdiffraction. La Figure 4-29 permet aussi de justifier l’attribution des raies de microdiffraction du tungstène à la seule présence des “plugs”. Il y a non seulement accord au niveau de la périodicité mais aussi au niveau de l’intensité des profils. En effet, la Figure 4-28-b a montré que le créneau central est deux fois plus intense que les deux créneaux “satellites”. Ceci est totalement en accord avec la cross section MET qui montre, entre les condensateurs une alternance de trois via de tungstène (liés au métal 1) dont le via central est situé à l’aplomb d’un second via (assurant le contact avec le métal 2).



**Figure 4-29 :** comparaison entre le point mémoire (cross section MET de Fujitsu) et les profils modélisés à partir des résultats de microdiffraction obtenus sur la ligne ID18F selon la coupe B-B' (Figure 4-21).

#### 4.4.3 Bilan des caractérisations microstructurales de composants

L'ensemble de cette partie a été consacré à la caractérisation, à l'aide de techniques synchrotron, de points mémoires intégrés dans l'architecture silicium submicronique. Plus particulièrement, la zone mémoire FeRAM des composants Fujitsu a été étudiée en détail par microfluorescence X et microdiffraction X sur la ligne ID18F à l'ESRF. Des profils de fluorescence et diffraction en mode microfaisceau ont ainsi été obtenus parallèlement et perpendiculairement aux barrettes mémoires. Ils ont ensuite été modélisés pour identifier la géométrie des points mémoires. Plusieurs conclusions ressortent de cette étude :

- (i) La coupe horizontale (A-A'), analysée uniquement par microfluorescence, a permis de décomposer chaque barrette de mémoire FeRAM en deux parties équivalentes d'une trentaine de microns de large. De plus, au sein de chacune de ces parties, une modélisation des évolutions de composition a permis d'identifier une périodicité sur le tungstène de l'ordre de 1,6  $\mu\text{m}$ . Malgré cette indication, les premières mesures n'ont pas permis d'isoler une réelle périodicité sur les condensateurs à base de PZT.
- (ii) La coupe verticale (B-B') a été analysée par microfluorescence et microdiffraction X. Ces expériences ont permis d'isoler la contribution liée aux condensateurs ferroélectriques de celle liée aux plots de tungstène. Ceci

a permis de vérifier, sans aucune ambiguïté, l'architecture 2T/2C des points mémoires. D'autre part, la modélisation des résultats expérimentaux s'est avérée très utile pour caractériser la périodicité au sein des points mémoires. Il a ainsi été possible de confronter directement les profils modélisés à une cross section MET caractérisant le point mémoire.

Pour conclure, ces expériences ont clairement mis en évidence l'apport des techniques synchrotron utilisant un microfaisceau de rayons X pour l'analyse chimique et microstructurale d'objets technologiques avancés (cf. Figure 4-29). Ces techniques sont très utiles en terme de "reverse engineering" car elles permettent une caractérisation fine et non destructive de composants.

#### 4.5 Bilan sur la technologie Fujitsu 0,35 $\mu\text{m}$

Ce chapitre a été axé sur la qualification de la technologie FeRAM de Fujitsu. Dans une démarche allant du condensateur élémentaire vers le composant (2T/2C, 0,35  $\mu\text{m}$ ) des études ont été menées par l'association de caractérisations électriques et microstructurales. Quelques résultats majeurs ressortent de cette étude :

- (i) L'ensemble des caractérisations électriques a mis en évidence la qualité de la réponse électrique des condensateurs  $\text{IrO}_2/\text{PZT}/\text{Pt}$  (intégrés ou non) élaborés par Fujitsu. En effet, outre la forte valeur de la polarisation rémanente ( $2 P_r \sim 40 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  en moyenne), les faibles tensions d'accès (autour de 2 V) et la reproductibilité de la réponse électrique des structures de test (dispersion inférieure à 10%) ont montré un bon accord global avec les spécifications couramment employés en microélectronique. Il en va de même de la fiabilité des condensateurs qui ont montré une endurance en accord avec la roadmap de Fujitsu ( $10^{10}$  cycles de renversement de polarisation pour la technologie 0,35  $\mu\text{m}$ ). De plus, la comparaison de la réponse électrique des réseaux de condensateurs Fujitsu avec une autre technologie FeRAM confirme la qualité des produits de l'entreprise japonaise.
- (ii) Sur un plan plus fondamental, des études sur les origines physiques de la fatigue et de l'imprint ont été menées en associant des mesures de cycles d'hystérésis dynamiques et des caractéristiques C-V. Celles-ci ont permis de

distinguer, au moins en partie, les mécanismes propres à chaque mode de défaillance. Ainsi, en accord avec la littérature, il a pu être proposé que la fatigue est plutôt gouvernée par un mécanisme d'ancrage des parois de domaines dans l'épaisseur du matériau ferroélectrique alors que l'imprint semble plutôt régi par un mécanisme de piégeage de charges au niveau des interfaces. D'autre part, l'impact de la température sur les propriétés électriques de condensateurs a aussi été étudié. Il en ressort que la température modifie de manière importante les propriétés de switching des condensateurs  $\text{IrO}_2/\text{PZT}/\text{Pt}$  et accélère la dégradation des propriétés électriques des mémoires. Néanmoins, il serait intéressant de poursuivre ces premières investigations afin d'identifier plus clairement les mécanismes de dégradation mis en jeu avec la température et d'en prévoir l'impact sur les futures mémoires.

- (iii) Des études sur composants, menées par microdiffraction et microfluorescence X, ont montré l'apport incontestable des techniques synchrotron dans l'évaluation et la qualification des technologies microélectroniques actuelles. Plus particulièrement, dans cette étude, il a été possible de distinguer la structure des blocs mémoires FeRAM, et d'identifier clairement l'architecture 2T/2C des points mémoires.

Enfin, pour terminer ce chapitre, il est regrettable que des tests de fiabilité sur composants n'aient pu être présentés dans ce travail. En effet, pour des raisons de programmation de la mémoire, les premiers essais de cyclage effectués chez Gemplus n'ont pas permis d'évaluer clairement la fiabilité du composant.



## 5. Synthèse générale

### Sommaire

---

<b>5.1</b>	<b>Préambule.....</b>	<b>203</b>
<b>5.2</b>	<b>Mécanismes de dégradation des propriétés électriques des condensateurs ferroélectriques : relation avec la microstructure.....</b>	<b>204</b>
5.2.1	Nature du matériau ferroélectrique.....	204
5.2.2	Composition et texture du matériau ferroélectrique .....	205
5.2.3	Influence des électrodes .....	206
<b>5.3</b>	<b>Impact de l'irradiation X .....</b>	<b>207</b>
5.3.1	L'irradiation X comme révélateur de la structure en domaines ferroélectriques : rôle des charges photo-induites.....	207
5.3.2	Un avenir dans les applications aérospatiales ?.....	209
<b>5.4</b>	<b>Intégration des condensateurs ferroélectriques : impact sur leur fiabilité.....</b>	<b>210</b>
5.4.1	Condensateurs 2D IrO <sub>2</sub> /PZT/Pt et Pt/SBT/Pt : influence de la séquence des étapes de gravure .....	210
5.4.2	Impact de la géométrie du condensateur .....	212
<b>5.5</b>	<b>Bilan et protocole de qualification.....</b>	<b>214</b>

---

### 5.1 Préambule

L'objectif de ce dernier chapitre est de discuter, plus en détail, les mécanismes fondamentaux de la dégradation électrique et l'impact des étapes d'intégration sur les propriétés électriques des condensateurs. De plus, dans une perspective d'utilisation des mémoires FeRAM dans des applications aérospatiales, la résistance de cette technologie à des sollicitations radiatives (rayons X et gamma) est aussi abordée. Enfin, sur la base des études menées, un protocole de qualification de la technologie FeRAM est proposé. Pour appuyer les discussions, le Tableau 5-1 résume les caractéristiques électriques des différents condensateurs (élémentaires et intégrés) étudiés dans ce mémoire.



	<i>Provenance</i>	$2P_r$ ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	<i>Fatigue</i> 20% de diminution de $P_r$	<i>Imprint</i> 10 % de déplacement du cycle par rapport à sa largeur initiale
<i>Pt/PbZr<sub>0,3</sub>Ti<sub>0,7</sub>O<sub>3</sub>/Pt</i> <i>condensateurs</i> <i>élémentaires</i>	USU	~ 55	$2 \times 10^4$ cycles (à $\pm 5$ V et 5 kHz)	-
<i>Pt/PbZr<sub>0,45</sub>Ti<sub>0,55</sub>O<sub>3</sub>/Pt</i> <i>condensateurs</i> <i>élémentaires</i>	USU	~ 50	$3 \times 10^6$ cycles (à $\pm 5$ V et 5 kHz)	-
<i>Pt/ST/Pt</i> <i>condensateurs</i> <i>élémentaires</i>	IMEC	~12	$10^{10}$ cycles (à $\pm 5$ V et 100 kHz)	~ $10^6$ secondes (à 3 V)
<i>Pt/ST/Pt</i> <i>réseaux 2D</i>	IMEC	8 - 9	~ $10^{13}$ cycles (à $\pm 5$ V et 100 kHz)	~ $10^4$ secondes (à 3 V)
<i>Pt/ST/Pt</i> <i>réseaux 3D</i>	IMEC	~ 13	~ $5 \times 10^{12}$ cycles (à $\pm 5$ V et 1 MHz)	~ $10^4$ secondes (à 3 V)
<i>IrO<sub>2</sub>/PZT/Pt</i> <i>condensateurs</i> <i>élémentaires</i>	Fujitsu	~ 40	$5 \times 10^7$ cycles (à $\pm 5$ V et 100 kHz)	$10^5$ secondes (à 3 V)
<i>IrO<sub>2</sub>/PZT/Pt</i> <i>condensateurs</i> <i>uniques intégrés</i>	Fujitsu	~ 35	~ $10^{11}$ cycles (à $\pm 3,3$ V et 1 MHz)	~ $10^4$ secondes (à 3,3 V)
<i>IrO<sub>2</sub>/PZT/Pt</i> réseaux <i>de condensateurs</i>	Fujitsu	45 - 50	$4 \times 10^{10}$ cycles (à $\pm 3,3$ V et 1 MHz)	~ $10^4$ secondes (à 3 V)

**Tableau 5-1 :** comparaison des polarisations rémanentes et des durées des différents condensateurs étudiés dans ce mémoire.

## 5.2 Mécanismes de dégradation des propriétés électriques des condensateurs ferroélectriques : relation avec la microstructure

### 5.2.1 Nature du matériau ferroélectrique

Le Tableau 5-1 montre que la polarisation rémanente des condensateurs à base de PZT est plus importante que celle des condensateurs à base de SBT. Du point de vue microstructural, cette caractéristique résulte d'une distorsion de maille cristallographique plus importante dans les matériaux PZT ainsi que d'une tendance des films PZT à présenter une texture [111] lorsqu'ils sont déposés en couche mince. En revanche, les matériaux SBT présentent un

caractère polycristallin légèrement texturé selon la direction [115], cette caractéristique n'étant pas favorable en terme de polarisation rémanente.

La différence de comportement électrique entre les deux types de condensateurs est aussi constatée en fatigue, l'endurance des condensateurs à base de SBT étant nettement plus importante. Ainsi, le Tableau 5-1 montre, par exemple, que les condensateurs Pt/SBT/Pt possèdent, pour un cyclage d'amplitude  $\pm 5V$ , une endurance de l'ordre de  $10^{10}$  cycles de renversement de polarisation alors que celle des condensateurs Pt/PbZr<sub>0,45</sub>Ti<sub>0,55</sub>O<sub>3</sub>/Pt n'est que de l'ordre de  $3 \times 10^6$  cycles. Ceci est en accord avec les travaux de Wouters *et al.* montrant qu'un condensateur à base de PZT texturé [111] est très sensible au phénomène de fatigue électrique (Wouters & Maes, 1996). Dans la littérature, la moins bonne endurance des matériaux possédant une structure de type perovskite est expliquée par la migration et l'auto-organisation des lacunes d'oxygène dans des plans cristallographiques de type {101} qui bloque progressivement le mouvement des parois de domaines ferroélectriques (Scott & Dawber, 2000). En revanche, la structure anisotrope en feuillets des matériaux SBT est moins favorable à la diffusion de ces lacunes (Paz de Araujo *et al.*, 1995). Dans ce mémoire, des expériences de diffraction *in situ* (pendant le cyclage) ont été menées sur les condensateurs élémentaires Pt/PbZr<sub>0,45</sub>Ti<sub>0,55</sub>O<sub>3</sub>/Pt et Pt/SBT/Pt. Dans le cas des condensateurs Pt/PbZr<sub>0,45</sub>Ti<sub>0,55</sub>O<sub>3</sub>/Pt, une corrélation très claire a été établie entre la diminution de la réflexion de Bragg (101) et la diminution du pic de courant de switching provoquées par le cyclage électrique. Ces observations peuvent être interprétées en terme d'auto-organisation des lacunes d'oxygène dans les plans de types {101}, certains atomes d'oxygène ne contribuant plus au facteur de structure. En revanche, dans le cas des condensateurs Pt/SBT/Pt, il n'a pas été possible de corréler les évolutions microstructurales et électriques. Ceci semble en faveur d'un rôle moindre des lacunes d'oxygène dans la fatigue des condensateurs à base de SBT.

### 5.2.2 Composition et texture du matériau ferroélectrique

Les condensateurs Pt/PbZr<sub>0,3</sub>Ti<sub>0,7</sub>O<sub>3</sub>/Pt possèdent une polarisation rémanente ( $2.P_r = 55 \mu C/cm^2$ ) supérieure à celle des condensateurs Pt/PbZr<sub>0,45</sub>Ti<sub>0,55</sub>O<sub>3</sub>/Pt ( $2.P_r = 50 \mu C/cm^2$ ) (Tableau 5-1). Encore une fois, cette différence de comportement électrique peut être analysée au niveau microstructural. En effet, le film mince de PbZr<sub>0,45</sub>Ti<sub>0,55</sub>O<sub>3</sub>, cristallisant dans la zone morphotropique, possède une texture plus faible dans la direction [111] ne permettant pas d'optimiser sa réponse électrique.

Le Tableau 5-1 montre également une résistance à la fatigue moins importante des condensateurs Pt/PbZr<sub>0,3</sub>Ti<sub>0,7</sub>O<sub>3</sub>/Pt. Cette mesure électrique est en accord avec l'hypothèse de Al-shareef *et al.* prévoyant une plus faible résistance à la fatigue pour les condensateurs possédant une forte polarisation rémanente (Al-shareef *et al.*, 1996b). Les évolutions microstructurales des condensateurs Pt/PbZr<sub>0,3</sub>Ti<sub>0,7</sub>O<sub>3</sub>/Pt et Pt/PbZr<sub>0,45</sub>Ti<sub>0,55</sub>O<sub>3</sub>/Pt en réponse au cyclage électrique ont été étudiées. Elles ont permis de distinguer, dans les deux cas, les phénomènes de “wake-up” des domaines ferroélectriques et de fatigue. Néanmoins, ces manifestations microstructurales associées à ces phénomènes sont propres à chaque type de condensateur. Ainsi, le cyclage des condensateurs Pt/PbZr<sub>0,3</sub>Ti<sub>0,7</sub>O<sub>3</sub>/Pt s'accompagne principalement d'une augmentation de distorsion de la maille cristalline et d'une perte de l'intensité normalisée des réflexions (101) et (110). En revanche, la fatigue des condensateurs Pt/PbZr<sub>0,45</sub>Ti<sub>0,55</sub>O<sub>3</sub>/Pt s'accompagne d'une transition de phase cristallographique (induite par le cyclage électrique) en faveur de la phase rhomboédrique et d'un processus de switching des domaines à 90°.

### 5.2.3 Influence des électrodes

#### (i) Rôle de l'électrode oxyde

Le Tableau 5-1 montre que l'endurance des condensateurs de Fujitsu (IrO<sub>2</sub>/PZT/Pt) est bien supérieure à celle des condensateurs Pt/PZT/Pt. Ceci confirme l'effet d'une électrode oxyde sur la résistance à la fatigue. En effet, celle-ci joue le rôle de réservoir d'oxygène et empêche, au moins en partie, l'auto-organisation des lacunes d'oxygène (Dimos *et al.*, 1996). Ceci justifie le compromis fait par Fujitsu entre la polarisation importante, assurée par le choix du matériau PZT et par la texture [111] du film mince déposé sur l'électrode inférieure de platine (également texturée [111]), et la résistance à la fatigue améliorée par l'utilisation d'une électrode supérieure oxyde. Il faut cependant noter que la dissymétrie des électrodes induit un léger déplacement du cycle d'hystérésis sur l'axe des tensions (Scott, 2000 ; Kim & Song, 2003).

#### (ii) Rugosité d'interface

La comparaison des réseaux de condensateurs intégrés des technologies FeRAM Fujitsu et “B” a montré une augmentation de la polarisation des condensateurs B en réponse au cyclage. Une origine possible à ce phénomène de poling réside dans la rugosité d'interface importante (évaluée par MET) entre le film ferroélectrique et l'électrode supérieure. L'effet de la qualité

des interfaces a aussi été envisagé pour interpréter le poling des condensateurs à base de PZT étudiés en collaboration avec V.Ya. Shur.

### 5.3 Impact de l'irradiation X

#### 5.3.1 L'irradiation X comme révélateur de la structure en domaines ferroélectriques : rôle des charges photo-induites

Les expériences de diffraction de rayons X ont mis en évidence le rôle des lacunes d'oxygène dans la dégradation des propriétés électriques des condensateurs à base de PZT. D'un autre côté, l'évolution du comportement électrique des condensateurs à base de SBT et de PZT sous irradiation X fait de la création des charges photo-induites une seconde cause de la dégradation des propriétés (en particulier en imprint). L'impact de l'irradiation a été étudié sur les condensateurs  $\text{Pt/PbZr}_{0,45}\text{Ti}_{0,55}\text{O}_3/\text{Pt}$  et  $\text{Pt/STB/Pt}$  et a permis de discuter les scénarii de défaillance proposés dans la littérature : les mécanismes apparaissant aux interfaces (inhibition du processus de nucléation/croissance de domaines, présence d'une couche diélectrique à l'interface entre le ferroélectrique et l'électrode) et dans l'épaisseur de la couche (ancrage des parois de domaines ferroélectriques, imprint local). En premier lieu, il ressort de ces études que l'impact de l'irradiation dépend en grande partie de l'état de polarisation du condensateur. L'irradiation joue, en quelque sorte, le rôle de révélateur de la structure en domaines ferroélectriques.

##### (i) Condensateurs non polarisés

L'irradiation d'un matériau ferroélectrique non polarisé conduit à une constriction du cycle d'hystérésis en son centre. Ce phénomène traduit la présence, au sein du matériau ferroélectrique, de différentes populations de domaines présentant chacune un champ électrique interne. L'état en domaines d'un condensateur irradié correspond donc à la somme de trois contributions, l'une correspondant à un échantillon vierge et les deux autres à des échantillons "imprimés" positivement et négativement. Il faut toutefois noter qu'après arrêt de l'irradiation, les condensateurs recouvrent spontanément une partie de leurs propriétés de switching. Ceci indique que le piégeage des charges photo-induites à l'origine de la dégradation des propriétés électriques est relativement faible.

(ii) *Condensateurs prépolarisés : SBT Vs PZT*

L'irradiation d'un condensateur prépolarisé induit invariablement un déplacement net du cycle d'hystérésis sur l'axe des tensions, l'état de polarisation initial étant, en quelque sorte, renforcé. Ce phénomène d'imprint est majoritairement gouverné par le piégeage de charges électroniques photo-induites au niveau des interfaces. Dans les condensateurs Pt/ST/Pt, il est accompagné d'une perte de polarisation et d'un basculement du cycle d'hystérésis. Ces deux manifestations laissent à penser que l'injection de charges photo-induites entraîne, à la fois, la création d'une couche passive à l'interface et le piégeage au niveau des parois de domaines. Pour les condensateurs Pt/PbZr<sub>0,45</sub>Ti<sub>0,55</sub>O<sub>3</sub>/Pt, ces phénomènes s'accompagnent d'une déformation du cycle d'hystérésis dont l'origine a été attribuée à la qualité moyenne des interfaces entre le film ferroélectrique et les électrodes.

(iii) *Cinétique d'imprint sous faisceau : SBT Vs PZT*

La cinétique de dégradation des propriétés électriques des condensateurs Pt/ST/Pt et Pt/PbZr<sub>0,45</sub>Ti<sub>0,55</sub>O<sub>3</sub>/Pt a été étudiée *in situ* à  $|V| = 0$  V et à  $|V| = 3$  V. Ces expériences ont montré, encore une fois, des différences significatives de comportement entre les deux types de condensateurs. En particulier, la dégradation électrique des condensateurs à base de SBT s'est avérée plus importante à 0 V qu'à -3 V. Cette différence, surprenante de prime abord, indique que le matériau SBT soumis à une tension de 3 V est dans un état de polarisation saturée qui correspond à un état quasi-monodomaine. Dans ce cas, il n'y a pas d'ancrage des parois de domaines par les charges photo-induites et seul le phénomène d'imprint dû au piégeage de charges aux interfaces se manifeste. En revanche, la dégradation des condensateurs Pt/PbZr<sub>0,45</sub>Ti<sub>0,55</sub>O<sub>3</sub>/Pt augmente avec la tension. Elle se manifeste par l'apparition et le déplacement de plusieurs pics dans la distribution en courant de switching. Le condensateur Pt/PbZr<sub>0,45</sub>Ti<sub>0,55</sub>O<sub>3</sub>/Pt soumis à une tension de 3 V ne se trouve donc pas dans un état monodomaine. Cette caractéristique peut, là encore, être reliée à la microstructure du film de PbZr<sub>0,45</sub>Ti<sub>0,55</sub>O<sub>3</sub> discutée précédemment (zone morphotrope et texture faible dans la direction [111]) et à la qualité moyenne des interfaces.

Toutefois, il a été montré, dans le cas des condensateurs Pt/ST/Pt, que la dégradation des propriétés électriques est réversible lorsque le cyclage électrique est combiné à l'irradiation X. Ce dernier argument met en évidence une compétition entre le piégeage de charge électroniques induites par l'irradiation et le dépiégeage assisté par le cyclage électrique (Al shareef *et al.*, 1996b).

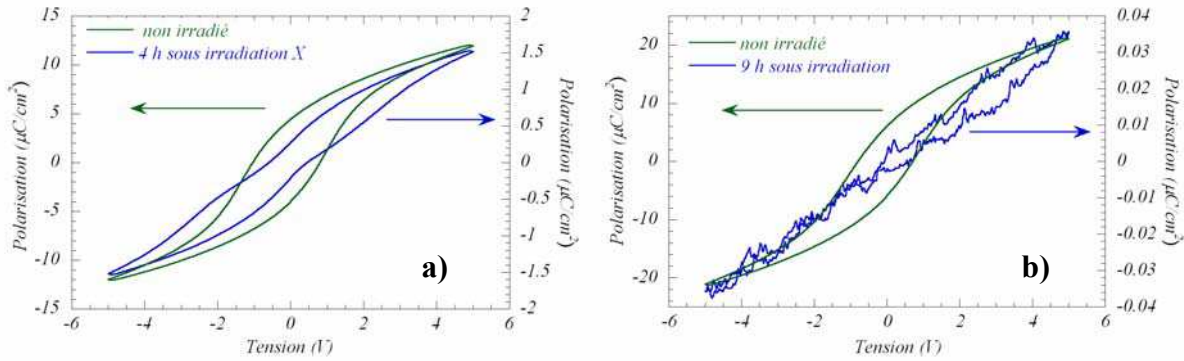
*(iv) Irradiation Vs fatigue*

L'impact de l'irradiation X sur l'état de fatigue de condensateurs ferroélectriques a été étudiée sur les condensateurs Pt/PbZr<sub>0,45</sub>Ti<sub>0,55</sub>O<sub>3</sub>/Pt de manière *ex situ* (condensateurs cyclés hors faisceau puis placés dans un état de polarisation rémanente) et *in situ* (cyclage sous faisceau de rayons X). Ces expériences mettent en évidence des comportements très distincts :

- Les expériences *ex situ* ont montré que l'impact de l'irradiation s'avère d'autant moins important que le condensateur ferroélectrique (Pt/PbZr<sub>0,45</sub>Ti<sub>0,55</sub>O<sub>3</sub>/Pt) est plus fatigué, *i.e.* que sa polarisation est plus faible (Warren *et al.*, 1996b). L'irradiation a donc d'autant moins d'impact que le nombre de domaines figés est important. Ce résultat souligne l'importance de l'histoire du condensateur.
- Les expériences *in situ* ne montrent pas d'augmentation significative de la cinétique de dégradation associée au cyclage sous irradiation. Les cinétiques de piégeage de charges photo-induites et de dépiégeage assisté par le cyclage électrique semblent donc être proches. Ce résultat semble souligner, encore une fois, que la fatigue des condensateurs à base de PZT est principalement gouvernée par la migration des lacunes d'oxygène dont la mobilité est, *a priori*, peu influencée par l'irradiation (Grossman *et al.*, 2002) .

### 5.3.2 Un avenir dans les applications aérospatiales ?

Les mécanismes physiques liés à la dégradation des condensateurs ferroélectriques ont été discutés en détail dans la section précédente. Il faut ajouter que les premières études de l'impact de l'irradiation X sur des condensateurs intégrés 2D et 3D non polarisés montrent les mêmes tendances que celles identifiées sur les condensateurs élémentaires. La Figure 5-1 présente les cycles d'hystérésis mesurés sur des condensateurs 2D (Figure 5-1-a) et 3D (Figure 5-1-b) soumis ou non à l'irradiation X. Il faut noter que le condensateur 3D a été exposé à une dose d'environ 30 MRad (~ 9 heures sous irradiation) alors que le condensateur 2D n'a été soumis qu'à une dose d'environ 15 MRad (~ 4 heures sous irradiation). Encore une fois, cette figure montre que la dégradation des propriétés augmente avec le temps d'irradiation et qu'un condensateur soumis à une dose d'environ 30 MRad ne possède plus qu'un caractère pseudo-ferroélectrique.



**Figure 5-1 :** évolution des cycles d'hystérésis de condensateurs Pt/SBT/Pt intégrés avec l'irradiation X : a) condensateurs 2D irradié (pendant 4 heures) ou non ; b) condensateurs 3D irradié (pendant 9 heures) ou non.

De plus, en complément de ces expériences sur source synchrotron, des premiers tests d'exposition au rayonnement gamma ont été effectués à l'ESTEC (Agence spatiale Européenne, Noordwijk, Pays-Bas) sur des condensateurs Pt/SBT/Pt élémentaires et intégrés. Ces premiers essais ont été menés *ex situ* (condensateurs non polarisés ou pépolarisés) et *in situ* (condensateurs soumis à une tension continue ou au cyclage électrique). La conclusion principale de ces expériences est que l'irradiation gamma à une dose inférieure à 100 kRad influence très peu les propriétés ferroélectriques des condensateurs Pt/SBT/Pt. Ces résultats sont en accord avec le travail de Scott *et al.* montrant une conservation du caractère ferroélectrique de condensateurs à base de PZT jusqu'à 5 MRad (Scott *et al.*, 1989). Ces premiers résultats sont très encourageants pour le développement de la technologie FeRAM pour des applications spatiales. Néanmoins, il est nécessaire de développer une étude plus systématique de l'impact de l'irradiation sur la réponse électrique des composants. Ceci permettra d'évaluer si le condensateur ferroélectrique est plus sensible aux radiations que d'autres constituants de la mémoire (transistor MOS par exemple). Si tel est le cas, il sera nécessaire d'identifier et de comprendre quel type de défaillance (en écriture ou en lecture (cf. paragraphe 1.2.2.2)) est majoritairement induit par l'irradiation.

## 5.4 Intégration des condensateurs ferroélectriques : impact sur leur fiabilité

### 5.4.1 Condensateurs 2D IrO<sub>2</sub>/PZT/Pt et Pt/SBT/Pt : influence de la séquence des étapes de gravure

#### (i) Gravure de l'électrode inférieure

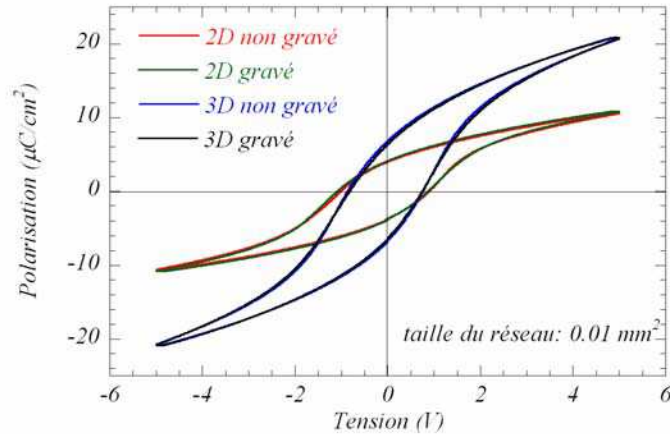
La comparaison des résultats électriques des réseaux de condensateurs à deux dimensions IrO<sub>2</sub>/PZT/Pt et Pt/SBT/Pt montre, comme toujours, une plus grande polarisation rémanente

des condensateurs à base de PZT (Tableau 5-1). Outre les différences intrinsèques entre les matériaux PZT et SBT déjà discutées précédemment, ce résultat traduit l'influence de l'ordre dans lequel s'effectuent les étapes de fabrication des condensateurs et plus particulièrement la gravure de l'électrode inférieure. En effet, dans les condensateurs  $\text{IrO}_2/\text{PZT}/\text{Pt}$ , le film mince de PZT est déposé sur une électrode de platine non gravée et est ensuite recouvert d'une électrode d'oxyde d'iridium. L'empilement  $\text{IrO}_2/\text{PZT}/\text{Pt}$  est ensuite gravé. Comme cela a été montré par les expériences de microfluorescence et microdiffraction X, cette séquence favorise la maîtrise du dépôt du film mince en composition et en orientation (PZT très texturé [111]). En revanche, pour les réseaux de condensateurs  $\text{Pt}/\text{SBT}/\text{Pt}$  à deux dimensions, le film ferroélectrique est déposé sur une électrode inférieure préalablement gravée. Il est ensuite lui-même gravé (gravure sèche). Les expériences de microfluorescence et microdiffraction X effectuées sur ces réseaux de condensateurs ont montré que la bonne maîtrise de la composition du dépôt s'accompagne d'une réelle difficulté à orienter le film mince de manière uniforme sur toute la surface des réseaux.

(ii) *Gravure du film ferroélectrique*

Les réseaux de condensateurs  $\text{IrO}_2/\text{PZT}/\text{Pt}$  présentent un comportement électrique sensiblement différent de celui des condensateurs uniques intégrés (chapitre 4 et Tableau 5-1). Une origine possible de cette différence peut être trouvée dans l'impact de l'étape de gravure du film mince sur les propriétés électriques du condensateur (Lee *et al.*, 1996 ; Lee, 1999). En effet, le rapport périmètre/surface étant 40 fois plus important dans les réseaux de condensateurs, une détérioration même localisée de la couche de PZT a d'autant plus d'impact sur les propriétés électriques des réseaux. Cette différence de comportement électrique liée à la gravure du film mince est nettement moins visible dans les cas des condensateurs  $\text{Pt}/\text{SBT}/\text{Pt}$  2D et 3D (Figure 5-2). Ceci s'explique par le fait que, dans les réseaux de condensateurs  $\text{Pt}/\text{SBT}/\text{Pt}$ , l'étape de gravure du film SBT est effectuée entre les électrodes inférieures elles-mêmes gravées, *i.e.* dans des zones où le film de SBT ne contribue pas à la réponse électrique.





**Figure 5-2** : cycles d'hystérésis mesurés sur des réseaux de condensateurs Pt/SBT/Pt 2D et 3D ayant subi ou non une étape de gravure de la couche de SBT.

#### 5.4.2 Impact de la géométrie du condensateur

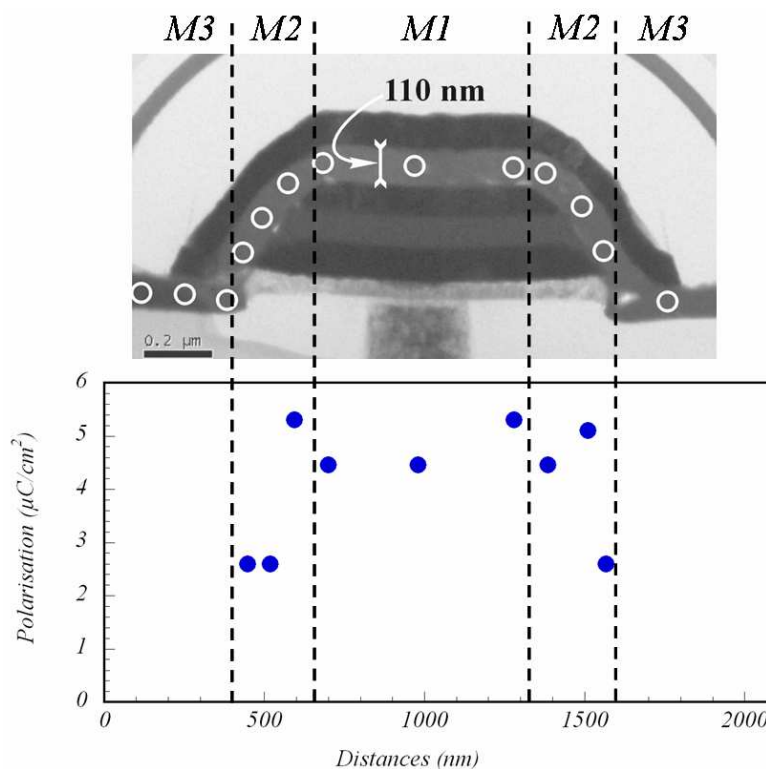
Le chapitre 3 a mis en évidence l'apport des bords des condensateurs dans la technologie 3D, *i.e.* une augmentation de 60% de la polarisation rémanente (Figure 5-2). Cependant, le cyclage des condensateurs 3D conduit à une augmentation de la réponse électrique des bords lors des premiers cycles et montre ainsi que la réponse initiale n'est pas totalement optimisée. De plus, après le régime de wake-up des domaines, la cinétique de dégradation des condensateurs 3D s'avère nettement plus rapide que celle des condensateurs 2D. L'origine du comportement électrique original des bords de condensateurs a été étudiée par différentes techniques permettant des investigations à l'échelle du condensateur unique et du réseau de condensateurs.

Comme cela a été mentionné précédemment, des expériences de microfluorescence ont permis de vérifier la périodicité chimique de différents réseaux de condensateurs attestant ainsi la maîtrise des étapes technologiques relatives à l'intégration des condensateurs ferroélectriques 2D et 3D. Néanmoins, la microdiffraction de rayons X a montré que la microstructure (et en particulier l'orientation cristallographique) du film mince de SBT n'est que partiellement contrôlée.

D'autre part, la diffraction de rayons X à haute résolution sur source synchrotron a permis d'identifier et de caractériser quantitativement trois contributions microstructurales dans les condensateurs 3D. Les bords de condensateurs sont ainsi caractérisés par une couche de SBT présentant une distorsion importante de la maille cristalline et une texture différente. De plus, des analyses par EDS ont montré des variations locales de composition en bismuth, en tantale et en strontium au sein des condensateurs 3D. Une sur-stœchiométrie en bismuth a été

observée sur les bords de condensateurs et corrélée à la distorsion importante de la maille cristalline.

Toutes ces études montrent que la nature chimique et la topographie du substrat influencent de manière significative la microstructure du film mince de SBT. Sur cette base, un modèle microstructural a été proposé afin de rendre compte de la microstructure particulière rencontrée en géométrie 3D. Il serait nécessaire, pour compléter cette étude, de procéder à des expériences locales de microscopie à force atomique (en mode piézo-réponse par exemple) afin d'évaluer très localement la réponse électrique des side walls (Roelofs *et al.*, 2000). Toutefois, à partir de l'évolution de la polarisation rémanente en fonction du rapport Sr/Bi (étude menée à l'IMEC), les variations de composition chimique déterminées par EDS permettent d'estimer grossièrement la réponse électrique locale dans les condensateurs 3D (Figure 5-3). Cette première estimation est en accord avec une diminution de la réponse électrique des bords de condensateurs et corrobore ainsi les caractérisations électriques.



**Figure 5-3 :** estimations des polarisations rémanentes au sein des condensateurs 3D. Ces estimations sont effectuées sur la base des compositions chimiques déterminées par MET et des travaux, effectués par l'IMEC, reliant la polarisation du matériau SBT à sa stoechiométrie en bismuth (rapport Sr/Bi).

---

## 5.5 Bilan et protocole de qualification

Le protocole expérimental suivi dans cette thèse a mis en évidence des origines diverses de la dégradation des propriétés électriques des condensateurs ferroélectriques élémentaires et intégrés. Deux grandes catégories d'origines peuvent être distinguées : des origines intrinsèques au matériau ferroélectriques dépendant de sa nature, de sa composition de sa texture ; des origines technologiques liées aux étapes d'intégration des condensateurs (qualité des interfaces, géométrie du condensateur...). L'association de mesures électriques, de caractérisations microstructurales et de tests sous sollicitations radiatives est bien adaptée à l'étude des origines de la défaillance des mémoires FeRAM tant sur le plan fondamental que technologique.

La caractérisation d'une technologie FeRAM nécessite la mise en place de tests électriques bien définis sur des structures de tests clairement identifiées. Ces tests doivent être scindés en deux catégories : l'une, effectuée par des mesures d'hystérésis et C-V à différentes tensions, est destinée à évaluer les polarisations rémanentes et les tensions d'accès de la mémoire ; l'autre, focalisée sur la fiabilité, doit comporter des tests de fatigue (à différentes tensions et fréquences), des tests d'imprint (sous tension continue et/ou à l'aide de pulses unipolaires) et des tests de rétention de l'information (tests peu développés dans ce manuscrit). Les tests d'imprint et de rétention, généralement très longs, peuvent être accélérés grâce à la température ou à l'irradiation. Ceci permet une meilleure extrapolation de la fiabilité du composant.

Du point de vue de la technologie, la qualification d'un composant nécessite généralement la mise en œuvre de caractérisations physiques très fines. Une démarche de caractérisation associant la microscopie électronique à transmission et la diffraction de rayons X sur source synchrotron s'avère très riche en informations. Ainsi, des analyses par MET à partir de découpes FIB donnent accès à l'architecture du point mémoire, au positionnement du condensateur dans l'architecture, à la nature chimique de l'empilement et à la qualité des interfaces entre le matériau ferroélectrique et les électrodes. D'autre part, les caractérisations de rayons X sur source synchrotron (en mode microfaisceau) sont non destructives et permettent de décrire l'empilement dans différentes directions, de caractériser la microstructure du film ferroélectrique (texture et taille de cristallites) et d'identifier la présence d'éventuels dopants dans la couche ferroélectrique. Ces techniques peuvent s'avérer très intéressantes dans une démarche de "reverse engineering".

## Conclusion générale et perspectives

Ce travail a été consacré à la caractérisation des mécanismes physiques à l'origine des modes de défaillance de la mémoire FeRAM. Il s'est inscrit dans une approche "bottom-up" allant du condensateur élémentaire au composant en suivant une démarche associant des études électriques et physiques.

Dans un premier temps, les origines physiques de la dégradation, intrinsèques au matériau ferroélectrique, ont été étudiées sur des condensateurs élémentaires à base de PZT et de SBT. Cette étude a été menée par l'association de mesures électriques, d'expériences de diffraction de rayons X sur source synchrotron et de tests d'accélération de la dégradation sous irradiation. Ces expériences ont permis de mettre en évidence des modifications microstructurales au sein du film ferroélectrique et de les corrélérer à la dégradation des propriétés électriques. De telles évolutions microstructurales sont propres à chaque condensateur étudié et dépendent de la nature du matériau ferroélectrique et de ses caractéristiques microstructurales (texture, composition du film). En particulier, des corrélations (*ex situ* et *in situ*) entre la fatigue électrique et les modifications microstructurales ont été mises en évidence sur des condensateurs à base de PZT. Certaines de ces manifestations ont pu être attribuées au mécanisme d'auto-organisation des lacunes d'oxygène dans les plans cristallographiques de type {101}. D'autre part, l'étude de l'évolution des propriétés électriques des condensateurs à base de SBT et de PZT sous sollicitation radiative (rayonnement X en particulier) a permis d'appréhender le rôle joué par les charges électroniques photo-induites dans les mécanismes de dégradation. Celui-ci dépend aussi beaucoup de la nature de l'échantillon, de la qualité des interfaces électrodes/film ferroélectrique et de l'état de polarisation dans lequel se trouve le condensateur. L'irradiation permet, en quelque sorte, de révéler la structure en domaines ferroélectriques.

Dans une approche plus technologique, ce travail a été l'occasion d'étudier des structures de test intégrées dans une architecture silicium. En particulier, la caractérisation de l'apport des bords de condensateurs à la géométrie pseudo-3D empilée a été menée. Elle a permis de mettre en évidence un caractère original dans la réponse électrique des side walls. Celui-ci a été attribué à des variations de microstructure au sein du film. En effet, les expériences menées à différentes échelles (condensateur ou réseau de condensateurs) ont montré l'impact de la nature chimique et de la topographie du substrat sur la microstructure du film

ferroélectrique. Trois contributions microstructurales (dont celle des side walls) ont ainsi été distinguées.

Enfin, une qualification de la technologie FeRAM Fujitsu 0,35  $\mu\text{m}$  a été menée et a mis en évidence la maîtrise des étapes d'intégration et le respect des spécifications. Sur un plan plus fondamental, cette étude a permis d'attribuer, au moins en partie, la dégradation en fatigue des condensateurs  $\text{IrO}_2/\text{PZT}/\text{Pt}$  au phénomène d'ancrage des parois de domaines ferroélectriques. D'autre part, une approche originale par microfluorescence et microdiffraction X a permis de déterminer l'architecture 2T/2C du point mémoire. Un tel protocole d'étude peut donc s'avérer très utile dans une démarche de "reverse engineering".

Pour conclure, l'association de caractérisations électriques et physiques s'est avérée bien adaptée à l'étude de la technologie FeRAM (architecture et modes de défaillance associés). Plusieurs pistes peuvent être développées dans le futur :

- (i) L'étude conjointe des évolutions électriques et microstructurales a mis en évidence des corrélations significatives. Néanmoins, les temps d'acquisition trop longs des diagrammes de diffraction n'ont pas permis une étude complète des évolutions de la microstructure avec le cyclage. Des analyses complémentaires sur des lignes de diffraction à haut flux et à haute résolution sont donc à envisager (en particulier dans une démarche de caractérisation *in situ*). Une telle approche permettrait des acquisitions plus complètes en des temps réduits. D'autre part, afin de séparer les scénarii d'épaisseur et d'interface, il serait intéressant de procéder à des études par MET et par mesures électriques locales à l'aide par exemple de la microscopie à force atomique.
- (ii) L'influence de l'irradiation constitue à elle seule une thématique de recherche sur laquelle de nombreuses études sont à prévoir. En effet, les analyses effectuées jusqu'ici nécessitent d'être complétées par des modélisations physiques et par des analyses permettant d'identifier clairement la nature des défauts induits. D'autre part, ces études doivent être associées à des études sur composant afin d'estimer la robustesse de la technologie FeRAM sous sollicitations radiatives (en comparaison avec d'autres technologies telles que la MRAM par exemple).
- (iii) Concernant la technologie 3D, les expériences effectuées ont mis en évidence des caractéristiques très prometteuses. Néanmoins, des

optimisations doivent encore être apportées afin de mieux contrôler le dépôt du film mince sur les side walls, ceci afin d'augmenter encore la réponse électrique des condensateurs et d'améliorer leur fiabilité. Sur le plan de la caractérisation, il serait maintenant intéressant d'appréhender les évolutions microstructurales associées à la dégradation des propriétés électriques des bords de condensateurs (en fatigue par exemple).

- (iv) Enfin, du point de vue de la fiabilité de la mémoire, il faut compléter les études électriques des structures de test par des expériences sur composants. Ces tests permettraient d'estimer la robustesse de la technologie sous différentes sollicitations (cyclage, température, humidité, tests mécaniques sur carte à puces). Il faudrait également envisager d'évaluer, en partenariat avec Gemplus, la sécurité de la technologie FeRAM (par attaque lumière par exemple).



## Références

- Achard, H., Macé, H. & Peccoud, L., *Microelectronic Engineering* **29** (1995) 19.
- Al-Shareef, H.N., Dimos, D., Boyle, T.J., Warren, W.L. & Tuttle, B.A., *J. Appl. Phys.* **80** (1996) 4573.
- Al-Shareef, H.N., Dimos, D., Warren, W.L. & Tuttle, B.A., *Appl. Phys. Lett* **68(5)** (1996) 690.
- Al-Shareef, H.N., Dimos, D., Warren, W.L. & Tuttle, B.A., *Integrated Ferroelectr.* **15** (1997) 53.
- Angadi, B., Victor, P., Jali, V.M., Lagare, M.T., Kumar, R. & Krupanidhi, S.B., *Thin Solid Films* **434** (2003) 40.
- Arlt, G. & Neumann, H., *Ferroelectrics* **87** (1988) 109.
- Bar-chaim, N., Brunstein, M., Grünberg, J. & Seidman, A., *J. Appl. Phys.* **45(6)** (1974) 2398.
- Beccero, A.I., McCammon, C., Lagenhorst, F., Seifert, F. & Angel, R., *Phase Transit.* **69** (1999) 133.
- Beccero, A.I., Lagenhorst, F., Angel, R., Marion, S., McCammon, C., & Seifert, F., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2** (2000) 3933.
- Bedoya, C., *thèse*, Université de Toulon et du Var (2000).
- Bedoya, C., Muller, Ch., Baudour, J-L., Madigou, V., Anne, M. & Roubin, M., *Mat. Sci. Engin.* **B75** (2000) 43.
- Bedoya, C., Muller, Ch., Kowalski, A., Nigrelli, E. & Roubin, M., *J. Mat. Sci.: Materials in Electronics* **12** (2001) 543.
- Bedoya, C., Muller, Ch., Baudour, J-L., Bouree, F., Soubeyroux, J-L. & Roubin, M., *J. Phys. : Condens. Matter* **13** (2001) 6453.
- Benedetto, J. M., Moore, R.A. & McLean, F.B., *J. Appl. Phys.* **75(1)** (1994) 460.
- Benedetto, J.M., Roush, M.L., Lloyd, I.K., Ramesh, R. & Rychlik, B., *Integrated Ferroelectrics* **10** (1995) 279.
- Bhattacharyya, S., Saha, S. & Krupanidhi, S.B., *Thin Solid Films* **422** (2002) 155.
- Bartic, T.A., *PhD Thesis*, Université Catholique de Louvain/IMEC (2001).



- Bolten, D., Boettger, U., Schneller, T., Grossman, M., Lohse, O. & Waser, R., *Appl. Phys. Lett* **77(23)** (2000) 3830.
- Bolten, D., Boettger, U. & Waser, R., *J. Appl. Phys.* **93(3)** (2003) 1735.
- Brennan, C., *Integrated Ferroelectrics* **8** (1995) 93 & 335.
- Chen, I.W. & Wang, Y., *Appl. Phys. Lett.* **75** (1999) 4186.
- Chen, X.J., Liu, J.S., Zhu, J.S. & Wang, Y.N., *J. phys. condens. Matter* **12** (2000) 3745.
- Chikazumi, S. & Charap, S.H., *Physics of magnetism*, John Wiley & Sons, New York (1964).
- Chu, M-W., Szafraniak, I., Scholz, R., Harnagea, C., Hesse, D., Alexe, M. & Gösele, O., *Nature Materials* **3** (2004) 87.
- Chynoweth, A.G., *Phys. Rev.* **113** (1959) 159.
- Colla, E.L., Tagantsev, A.K., Taylor, D.V. & Kholkin, A.L., *Integrated Ferroelectrics* **18** (1997) 19.
- Colla, E.L., Taylor, D.V., Tagantsev, A.K., & Setter, N., *Appl. Phys. Lett.* **72(19)** (1998) 2478.
- Damjanovic, D., *Rep. Prog. Phys.* **61** (1998) 1267.
- Dawber, M. & Scott, J.F., *Appl. Phys. Lett.* **76(8)** (2000) 1060. *Addendum* : Dawber, M. & Scott, J.F., *Appl. Phys. Lett.* **76(24)** (2000) 3655.
- Desu, S.H., & Yoo, I.K., *Integrated Ferroelectrics* **3** (1993) 365.
- Dimos, D., Warren, W.L., Sinclair, M.B., Tuttle, B.A. & Schwartz, R.W., *J. Appl. Phys.* **76** (1994) 4305.
- Dimos, D., Al-shareef, H.N., Warren, W.L. & Tuttle, B.A., *J. Appl. Phys.* **80(3)** (1996) 1682.
- Do, D.H., Evans, P.G., Isaacs, E.D., Kim, D.M., Eom, C.B. & Dufresne, E.M., *Nature Materials* **3** (2004) 365.
- Do, D.H., Kim, D.M., Eom, C.B., Dufresne, E.M., Isaacs, E.D. & Evans, P.G., *MRS Symp. Proc.* **784** C6.4.1 (2004).
- Dollase, W.A., *J. Appl. Cryst.* **19** (1986) 267.
- Duiker, H.M., Beale, P.D., Scott, J.F., Paz de Araujo, C.A., Melnick, B.M., Cuchiaro, J.D. & McMillan, L.D., *J. Appl. Phys.* **68** (1990) 5783.
- Evans, J.T. & Cardoza, H.E., *Integrated Ferroelectrics* **10** (1995) 267.

- Fattuzo, E. & Merz, W.J., *Ferroelectricity*, North Holland Publishing Company, Amsterdam (1967).
- Fè, L., *PhD Thesis*, Université Catholique de Louvain/IMEC (2001).
- Fily, F., *Ferroelectric Random Access Memory development from FUJITSU*, European Meeting on Ferroelectricity 2003, S03.
- FUJITSU DEVICES, Disponible sur le WEB à l'adresse <http://edevise.fujitsu.com>
- Glazer, A.M., Mabud, S.A., *Acta Cryst. B* **34** (1978) 1065.
- Goux, L., Menou, N., Lisoni, J., Schwitters, M., Parashiv, V., Maes, D., Zhen, X., Kazcer, B., Haspeslagh, L., Wouters, D.J., Muller, C., Caputa, C. & Zambrano, R., *Ferroelectric properties and reliability of sidewall SBT in integrated 3D FeCAPS*, International Symposium on Integrated Ferroelectrics (2004). Disponible sur le web à l'adresse : <http://www.imec.be/fleur>.
- Grossmann, M., Lohse, O., Bolten, D., Boettger, U., Waser, R., Hartner, W., Kastner & Schindler, G., *Appl. Phys. Lett.* **76**(3) (2000) 363.
- Grossmann, M., Bolten, D., Lohse, O., Boettger, U., Waser, R. & Tiedke, S., *Appl. Phys. Lett.* **77**(12) (2000) 1894.
- Grossmann, M., Lohse, O., Bolten, D., Boettger, U., Schneller, T. & Waser, R., *J. Appl. Phys.* **92**(5) (2002) 2680.
- Gruverman, A., Auciello, O. & Tokumoto, H., *Appl. Phys. Lett.* **69** (1996) 3191.
- Horii, Y., *Development of Mass-Productable FRAM Technology*, CREMSI workshop (2004).
- Inoue, N., Takeuchi, T. & Hayashi, Y., *IEEE Transactions on Electron Devices* **49**(9) (2002) 1572.
- Ishibashi, Y. & Takagi, Y., *J. Phys. Soc. Japan* **31** (1971) 506.
- Ishiwara, H., *MRS Symp. Proc.* **596** (2000) 427.
- Ishiwara, H., *Future Electron Devices* **11** (2000) 27.
- Ishiwara, H., *Handbook of Thin Film Devices*, ed. Framcombe, M.H., Academic Press (2000).
- Jaffe, B., Cook, W., Jaffe, H., *Piezoelectric ceramics*, Academic Press, London (1971).
- Johnson, J.A., Lisoni, J.G. & Wouters, D.J., *Microelectronic Engineering* **70** (2003) 377.

- Johnson, D.J., Amm, D.T., Griswold, E., Sreenivas, K., Yi, G. & Sayer, M., *MRS Symp. Proc.* **200** (1990) 289.
- Jona, F. & Shirane, G., *Ferroelectric crystals*, The MacMillan Company, New York (1962).
- Jones, R.E., Maniar, P.D., Moazzami, R., Zurcher, P., Witowski, J.Z., Lii, Y.T., Chu, P.Y. & Gillespie, S.J., *Thin Solid Films* **270** (1995) 584.
- Joshi, V., *SBT integration for stack cell FeRAM*, International Symposium on Integrated Ferroelectrics (2004). Disponible à l'adresse : <http://www.symetrixcorp.com>
- Junquera, J. & Ghosez, Ph., *Nature* **422** (2003) 506.
- Känzig, W., *Phys. Rev. A* **98** (1955) 549.
- Kim., K. & Song, Y.J., *Microelectronics Reliability* **43** (2003) 385.
- Kimura, S., Izumi, K. & Tatsumi T., *Appl. Phys. Lett.* **80**, (2001) 2365.
- Kington, A.I. & Streiffer, S.K., *Current Opinion in Solid State & Materials Science* **4** (1999) 39.
- Kholkin, A.L., Iakovlev, S.O. & Baptista J.L., *Appl. Phys. Lett.* **79** (2001) 2055.
- Kretschmer, R. & Binder, K., *Phys. Rev. B* **20** (1979) 1065.
- Krüger, G., *Ferroelectrics*, **11** (1976) 417.
- Lee, E.G., Wouters, D.J., Willems, G., & Maes, H.E., *Appl. Phys. Lett.* **69** (1996) 1223.
- Lee, J.K., *PhD Thesis*, Virginia Polytechnic Institute (1998).
- Lee, H.N., Hesse, D., Zakharov, N. & Gosele, U., *Science* **296(5575)** (2002) 2006.
- Lefkowitz, I & Mitsui, T., *J. Appl. Phys.* **30** (1959) 269.
- Leray, J-L., Musseau, O., Paillet, P., Autran, J-L., Sodi, F. & Coïc, Y-M, *J. Phys. III France* **7** 1227 (1997).
- Lines, M.E. & Glass, A.M., *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*, Clarendon Press, Oxford (1977).
- Lisoni, J.G., Johnson, J.A., Goux, L., Schwitters, M., Parashiv, V., Maes, D., Haspeslagh, L., Caputa, C., Caselle, P., Zambrano, R., Vecchio, G., Monchoix, H., Van Autryve, L & Wouters, D.J., *Phys. Stat. sol.* **1** (2004) S78.
- Lissalde, F.C., *thèse*, Université de Grenoble (1967).

- Liu, J., Shen, G, Wang, Y., Li, P., Zhang, Z., Chen, X., Yan, F., Chen, X., Shen, H & Zhu, J., *Ferroelectrics* **221** (1999) 97.
- Liu M. & Hsia, K.J., *Appl. Phys. Lett.* **83**, (2003) 3978.
- Lohkämper, R., Neuman, H. & Arlt, G., *J. Appl. Phys.* **68(8)** (1990) 4220.
- Lohse, O., Bolten, D., Grossman, M., Waser, R., Hartner, W. & Schindler, G., in *Ferroelectrics Thin films VI*, edited by Treece, R., Jones, R., Foster, C., Desu, S. & Yoo, I. (materials Research Society Warrendale, Pa.) **493** (1998) 267.
- Lohse, O., Grossman, M., Boettger, U, Bolten, D. & Waser, R., *J. Appl. Phys.* **89(4)** (2001) 2332.
- Mendiola, J., Pardo, L., *Ferroelectrics* **54** (1984) 199.
- Merz, W.J., *Phys. Rev.* **95(3)** (1954) 690.
- Mihara, T., Watanabe, H. & Paz de Araujo, C., *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** (1994) 3996.
- Mihara, T., Yoshimori, H., Watanabe, H. & Paz de Araujo, C., *Jpn. J. Appl. Phys.* **34** (1995) 2380.
- Mikolajick, T., Dehm, C., Hartner, W., Kasko, I., Kastner, M.J., Nagel, N., Moert, M. & Mazure, C., *Microelectronics Reliability* **41** (2001) 947.
- Maruyama, K., Asaka, K., Matsuura, O., Kurasawa, M., Hyodo, H., Umemiya, S., Kurihara, K., Matsuura, K., Takai, K., Nakabayashi, M., Horii, Y. & Eshita, T., *Proceedings of the NVMW* (2003).
- Muller, Ch., Baudour, J-L., Madigou, V., Bouree, F., Kiat, J-M., Favotto, C. & Roubin, M., *Acta Cryst.* **B55** (1999) 8.
- Muller, Ch., Baudour, J-L., Bedoya, C., Bouree, F., Soubeyroux, J-L. & Roubin, M., *Acta Cryst.* **B56** (2000) 27.
- Muller, Ch., Habilitation à diriger des recherches, Université de Toulon et du Var (2002).
- Muller, Ch., Jacob, F., Gagou, Y. & Elkaim, E., *J. Appl. Cryst.* **36** (2003) 880.
- Nawata, K., *Technology requirements for future FeRAM Mass-Production*, International Symposium on Integrated Ferroelectrics (2004).
- Nagel, N., Bruchhaus, R., Hornik, K., Egger, U., Zhuang, H., Joachim, H.O., Röehr, T., Beitel, G., Ozaki, T. & Kunishima, I., *abstract of the VLSI symposium* (2004).
- Noheda, B., Cox, D.E., Shirane, G., Gonzalo, J.A., Cross, L.E. & Park, S-E, *Appl. Phys. Lett.* **74(14)** (1999) 2059.
- Noheda, B., Zhong, Z., Cox, D.E. & Shirane, G., *Phys. Rev. B* **65** (2002) 224101.

- Noheda, B., Wu, L. & Zhu, Y., *Phys. Rev. B* **66** (2002) 060103.
- Noma, A., Mikawa, T., Nagano, Y., Judai, Y. & Fujii, E., *ICSSDM* (2003) 44.
- Ozgul, M., Takemura, K., Trolier-McKinstry, S. & Randall, C.A., *J. Appl. Phys.* **89** (2001) 5100.
- Ozgul, *PhD Thesis*, University of Penn State/USA (2003).
- Park, B.H., Kang, B.S., Bu, S.D., Noh, T.W., Lee, J. & Jo, W., *Nature* **401** (1999) 682.
- Park, B.H., Kang, B.S., Bu, S.D., Noh, T.W., Lee, J., Kim, H.D. & Kim, T.H., *J. Korean Phys. Soc.* **35** (1999) 1306.
- Pawlaczyk, C., Tagantsev, A.K., Brooks, K., Reaney, I.M., Klissurska, R. & Setter, N., *Integrated Ferroelectrics* **8** (1995) 293.
- Paz de Araujo, C.A., Cuchiaro, J.D., McMillan, L.D., Scott, M.C. & Scott, J.F., *Nature* **374** (1995) 627.
- Pertsev, N.A., Arlt, G. & Zembilgotov, A.G., *Microelectronic engineering* **29** (1995) 135.
- Ramesh, R., Chan, W.K., Wilkens, B., Sands, T., Tarascon, J.M. & Keramidas, V.G., *Integrated Ferroelectrics* **1** (1992) 1.
- Ramesh, R., Aggarwal, S. & Auciello, O., *Mat. Sci. Engin.* **R32** (2001) 191.
- Rietveld, H.M., *Acta cryst.*, **22** (1967) 151.
- Rietveld, H.M., *Acta cryst.*, **2** (1969) 65.
- Roelofs, A., Böttger, U., Waser, R., Schlaphof, F., Trogisch, S & Eng, L. M., *Appl. Phys. Lett.* **77**(21) (2000) 3444.
- Robels, U., Calderwood, J.H. & Arlt, G., *J. Appl. Phys.* **77** (1995) 4002.
- Roisnel, T. & Rodriguez-Carvajal, J., *Mat. Science Forum* **378–381** (2001) 118.
- Rodriguez-Carvajal, J., *introduction to the program Fullprof 2000* (2002). Disponible sur le WEB à l'adresse suivante: <http://www-llb.cea.fr/fullweb/powder.htm>.
- Romanov, A.E., Vojta, A., Pompe, W., Lefevre, M.J. & Speck, J.S., *Phys. Stat. Sol.* **172** (1999) 225.
- Scott, J.F. & Pouligny, B., *J. Appl. Phys.* **64** (1988) 1547.
- Scott, J.F., Paz de Araujo, C.A., Meadows, H.B., McMillan, L.D. & Shawabkeh, A., *J. Appl. Phys.* **66** (1989) 1444.

- Scott, J.F., Paz de Araujo, C.A., Melnick, B.M., McMillan, L.D. & Zuleeg, R., *J. Appl. Phys.* **70** (1991) 382.
- Scott, J.F., *Integrated Ferroelectrics* **12** (1996) 71.
- Scott, J.F. & Dawber, M., *Appl. Phys. Lett.* **76(25)** (2000) 3801.
- Scott, J.F., *Ferroelectric memories*, Edition Springer, Heidelberg (2000).
- Shaw, J.C., Liu, K.S. & Lin, I.N., *Scripta Metallurgica et Materialia*, **29** (1993) 981.
- Sheikholeslami, A. & Gulak, P.G., *Proceedings of the IEEE* **88(5)** (2000) 667.
- Sheikholeslami, A., *Ferroelectric memory design*, Tutorial, ISSCC (2002).
- Shur, V.Ya., *Phase Transitions* **65** (1998) 49.
- Shur, V.Ya., Nikolaeva, E.V., Shishkin, E.I., Baturin, I.S., Bolten, D., Lohse, O. & Waser, R., *MRS Symp. Proc.* **655** (2001) cc 10.8.1.
- Shur, V.Ya., Rumyantsev, E.L., Nikolaeva, E.V., Shishkin, E.I., Baturin, I.S., Ozgul, M. & Randall, C.A., *Integrated Ferroelectrics* **33** (2001) 117.
- Shur, V.Ya., Rumyantsev, E.L., Nikolaeva, E.V., Shishkin, E.I. & Baturin, I.S., *J. Appl. Phys.* **90(12)** (2001) 6312.
- Shur, V.Ya., Baturin, I.S., Shishkin, E.I. & Belouskova, M.V., *Integrated Ferroelectrics* **53** (2003) 379.
- Shur, V.Ya., Baturin, I.S., Shishkin, E.I. & Belouskova, M.V., *Ferroelectrics* **291** (2003) 27.
- Shur, V.Ya., Baturin, I.S., Shishkin, E.I. & Belouskova, M.V., *New Approach to Analysis of the Switching Current Data Recorded during Conventional Hysteresis Measurements*, International Symposium on Integrated Ferroelectrics (2003).
- Shur, V.Ya., to be published in *Nucleation Theory and Applications*, Ed. By Schmelzer, J., Winley-VCH, Weinheim (2005).
- Subbarao, E.C., *J. Phys. Chem. Solids* **23** (1962) 665..
- Suzuki, M. & Ami, T., *Mat. Sci. Engin.* **B41** (1996) 166.
- Tagantsev, A.K., Landivar, M., Colla, E. & Setter, N., *J. Appl. Phys.* **78(4)** (1995) 2623.
- Tagantsev, A.K. & Stolichnov, I., *Appl. Phys. Lett.* **74** (1999), 1326.
- Tagantsev, A.K., Stolichnov, I., Colla, E.L. & Setter, N., *J. Appl. Phys.* **90(3)** (2001) 1387.

- Tiedke, S., Schmitz, T., Prume, K., Roelofs, A., Schneller, T., Kall, U., Waser, R., Ganpule, C.S., Nagarajan, V., Stanishevsky, A. & Ramesh, R., *Appl. Phys. Lett.* **79** (2001), 3678.
- Tybell, T., Ahn, C.H., Triscone, J.M., *Appl. Phys. Lett.* **75(6)** (1999), 856.
- Warren, W.L., Dimos, D., Pike, G.E., Tuttle, B.A., Raymond, M.V., Ramesh, R. & Evans, J.T., *Appl. Phys. Lett.* **67(6)** (1995), 866.
- Warren, W.L., Tuttle, B.A., Dimos, D., Pike, G.E., Al Shareef, H.N., Ramesh, R. & Evans, J.T., *Jpn. J. Appl. Phys.* **35** (1996), 1521.
- Warren, W.L., Al Shareef, H.N., Dimos, D., Tuttle, B.A. & Pike, G.E., *Appl. Phys. Lett.* **68(12)** (1996), 1681.
- Waser, R., *Nanoelectronics and Information Technology*, Edition Winley-VCH, Weinheim (2003).
- Willems, G.J., Wouters, D.J. & Maes, H.E., *Microelectronic Engineering* **29** (1995) 217.
- Wouters, D.J. & Maes, H.E., *Microelectronics Reliability* **36** (1996) 1763.
- Wouters, D.J., Willems, G.J., Lee, E.G. & Maes, H.E., *Integrated Ferroelectrics* **15** (1997) 79.
- Wouters, D.J., *FeRAM technology developments today and prospects of future scaling*, CREMSI workshop (2004). Disponible sur le WEB à l'adresse : [http://www.imec.be/fleur/CREMSI\\_pres\\_lim.pdf](http://www.imec.be/fleur/CREMSI_pres_lim.pdf)
- Yamada, A., Chung, Y.K., Takahashi, M., Ogawa, T., *Jpn. J. Appl. Phys.* **35** (1996) 5232.
- Zhang, Q.M., Wang, H., Kim, N., Cross, L.E., *J. Appl. Phys.* **75** (1994) 454.
- Zhang, Z., Zhu, J., Song, C., Yan, F. & Wang, Y., *Ferroelectrics* **251** (2001) 37.